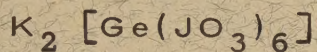


DIE KRISTALLSTRUKTUR DES
KALIUMHEXAJODATOGERMANATS (IV)

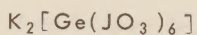


Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Fridolin Schellhaas
aus Berlin

1973

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES
KALIUMHEXAJODATOGERMANATS (IV)



Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Fridolin Schellhaas

aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. R. Frydrych
2. Gutachter: Professor Dr. H. Hartl

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 1973

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Frydrych ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Frydrych, danke ich sehr herzlich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit. Sein großes Interesse und seine ständige Diskussionsbereitschaft haben maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt weiter Herrn Professor Dr. H. Hartl, dessen Anleitung und stete große Hilfsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit sehr geholfen haben.

Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallografie danke ich für die Möglichkeit, die Messungen am Diffraktometer des Instituts durchzuführen, und für die Überlassung einiger Rechenprogramme.

Außerdem danke ich auch Fräulein K. Krüger für die Anfertigung der Diffraktogramme und Guinieraufnahmen und Herrn S. Zloczysti für die Überlassung eines Rechenprogramms.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Die Kristallstruktur von $K_2[Ge(JO_3)_6]$	3
2.1. Darstellung	3
2.2. Kristalldaten von $K_2[Ge(JO_3)_6]$	3
2.3. Allgemeines über die Meßmethode	4
2.4. Strukturbestimmung	7
3. Strukturmodell	18
3.1. Beschreibung des Modells	18
3.2. Strukturdiskussion	23
3.3. Diskussion der M(IV)-O-Bindung	26
4. Isomorphiebeziehungen der Alkalihexajodato- metallate(IV)	27
4.1. Darstellung der Verbindungen	27
4.2. Pulverdiagramme	27
4.3. Isomorphe Mischbarkeit - Austausch von M(IV)	29
4.4. Zusammenhänge zwischen Ionengröße und Zell- parametern	29
5. Zusammenfassung	34
6. Tabellenanhang	35
7. Literaturverzeichnis	48



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung

Verbindungen des Typs $M_2^I[M^{IV}(JO_3)_6]$ mit $M^I = K, NH_4, Rb, Cs$ und $M^{IV} = Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Mn, Pt$ sind zum Teil schon lange bekannt ¹⁻⁵⁾ und seit einiger Zeit auch kristallin darzustellen ⁶⁻⁸⁾. Es konnte zwar festgestellt werden, daß die Substanzen isomorph mischbar sind ^{6,9)}, über die Strukturen ist aber bisher noch wenig bekannt. Zunächst ist ein formaler Vergleich mit dem Ammoniumhexanitratocera(IV) möglich, dessen Kristallstruktur aufgeklärt ist ¹⁰⁾. Danach fungiert die Nitratgruppe als zweizähniger Ligand, und dem Cer ist die Koordinationszahl 12 zuzuschreiben. Die Hexanitratocerate(IV) unterscheiden sich in ihrem Löslichkeitsverhalten prinzipiell von den Hexajodatometallaten(IV). Sie lassen sich wiederholt umkristallisieren, während die Hexajodatometallate ausnahmslos schwerlösliche Verbindungen sind, die, einmal kristallin abgeschieden, nach den bisher vorliegenden Erfahrungen unzersetzt nicht wieder in Lösung gebracht werden können.

W.E.Dasent und T.C.Waddington ¹¹⁾ haben bei IR-spektroskopischen Untersuchungen an verschiedenen Jodaten festgestellt, daß in diesen Verbindungen die drei Jodatsauerstoffatome nicht gleichwertig sind, sondern daß die Baugruppe $-O-JO_2$ auftritt, im Gegensatz zu den Strukturen von $Ce(JO_3)_4$ und $Zr(JO_3)_4$, in denen die Gruppierung $\begin{smallmatrix} -O \\ | \\ -O \end{smallmatrix} J-O$ vorkommt ^{12,13)}.

J.Deabriges stellte bei Vergleichen der IR-Spektren von Ce(IV)- und Hf(IV)-jodat mit denen von Alkalihexajodatozirkonaten(IV) fest, daß es sich bei diesen Substanzen um kovalente Verbindungen handelt, da $M(IV)-O$ -Valenzschwingungen auftreten, und die Lage der Jodatbanden im Gegensatz zu den gleichfalls untersuchten Alkalijodaten vom Kation unabhängig ist ^{14,15)}. Er schlägt für das Zirkonatome eine Umgebung von acht Sauerstoffatomen aus acht Jodatgruppen in Form eines Antiprismas oder Dodekaeders vor. Dabei mußten vier der acht Jodatgruppen zwei Zirkonatome gemeinsam koordinieren. Das bedeutet, daß in den komplexen Hexajodatozirkonaten zwei Arten von Jodatgruppen existieren und damit in den IR-Spektren eine größere Anzahl von Jodatbanden auftreten mußten. Tatsächlich fand J.Deabriges im Bereich der νJO_3 - und δJO_3 -Schwingungen eine bis zwei zusätzliche Banden, so daß

der experimentelle Befund seinem Vorschlag nicht widerspricht. Die beim Zr(IV) mögliche Achterkoordination erscheint aber unwahrscheinlich in den Hexajodatometallaten(IV), da die Zentralatome isomorph ersetzbar sind, und so kleine Atome wie Ge(IV) und Mn(IV) die Koordinationszahl acht mit Sicherheit nicht betätigen können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es vor allem, festzustellen, ob in den kristallisierten Hexajodatometallaten(IV) diskrete Komplexionen vorliegen, wie sie in Lösung durch die Wanderungsrichtung im elektrischen Feld nachgewiesen werden konnten ¹⁶⁾, oder ob es sich um Koordinationspolymere handelt. Außerdem sollte innerhalb der isomorphen Reihe der Einfluß der Ionengröße auf die Zellparameter untersucht werden. Aus der isomorphen Reihe wurde das $K_2[Ge(JO_3)_6]$ zur Kristallstrukturaufklärung herangezogen ¹⁷⁾, da nur von dieser Substanz genügend große und reine Einkristalle zu erhalten waren.

2. Die Kristallstruktur von $K_2[Ge(JO_3)_6]$

2.1. Darstellung

$K_2[Ge(JO_3)_6]$ wurde durch Zufügen einer salpetersauren Lösung von Jodsäure und Kaliumnitrat zu einer äquivalenten Menge von frisch gefälltem $GeO_2 \cdot aq.$ dargestellt ⁸⁾. Nach eintägigem Stehen wurde von dem aus Kugelkristallen bestehenden feinen Niederschlag dekantiert, und bei mehrwöchigem Stehen bildeten sich in der klaren Lösung bis zu 0.1 mm große farblose, größtenteils verwachsene Kristalle, unter denen auch einige für Einkristallaufnahmen geeignete Individuen zu finden waren.

2.2. Kristalldaten von $K_2[Ge(JO_3)_6]$

Zur Ermittlung der Zellparameter wurden mit verschiedenen Kristallen Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bei Drehung um verschiedene Achsen angefertigt. Als Strahlung wurde dabei MoK α -Strahlung verwendet. Die Substanz kristallisiert im rhomboedrischen System. Systematische Auslöschungen konnten nicht beobachtet werden, und so blieb die Entscheidung für eine der möglichen Raumgruppen ($R\bar{3}$, $R\bar{3}$ und $R32$) zunächst noch offen. Im Verlauf der Strukturaufklärung erwies sich dann die Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) als richtig. Zur genauen Bestimmung der Zellparameter wurden Guinier-Aufnahmen mit CuK α_1 -Strahlung und Silicium als Eichsubstanz angefertigt. 45 ausgewählte Reflexe, die mit den vorläufigen Parametern eindeutig zu indizieren waren, wurden zu einer Verfeinerung der Gitterkonstante und des Winkels nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate benutzt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned} a &= (7.472 \pm 0.001) \text{ \AA}, & \alpha &= (96.68 \pm 0.01)^\circ \quad \text{und} \\ V &= 407.9 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Um die durch die schiefen Winkel des Systems bei der Auswertung aufgetretenen Schwierigkeiten zu beseitigen, wurde später die trigonale Aufstellung der Elementarzelle unter Verdreifachung des Volumens gewählt. Die trigonalen Zellkonstanten sind:

$$A = (11.164 \pm 0.001) \text{ \AA}, \quad C = (11.336 \pm 0.001) \text{ \AA} \quad \text{und} \\ V = 1223.6 \text{ \AA}^3.$$

Eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode war wegen der hohen Dichte der zu untersuchenden Substanz nicht möglich. Die pyknometrische Dichtebestimmung ergab einen Wert von $d_{\text{pyk.}} = 4.78 \text{ g cm}^{-3}$. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet überein mit dem aus den Volumeninkrementen nach Biltz¹⁸⁾ abgeschätzten Wert von $d = 4.8 \text{ g cm}^{-3}$. Nimmt man an, daß die rhomboedrische Elementarzelle eine Formeleinheit enthält, so kann man die röntgenographisch bestimmte Dichte zu $d = 4.88 \text{ g cm}^{-3}$ berechnen.

Der lineare Absorptionskoeffizient des Kaliumhexajodatogermanats(IV) beträgt für CuK α -Strahlung $\mu = 991.4 \text{ cm}^{-1}$, für MoK α -Strahlung dagegen nur $\mu = 140.7 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁹⁾. Deshalb wurden die Intensitätsmessungen mit Molybdänstrahlung durchgeführt. Obwohl auch hier der lineare Absorptionskoeffizient noch relativ hoch ist, konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden, da der für die Intensitätsmessungen verwendete Kristall sehr klein war (ein Rhomboeder mit der Kantenlänge $x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und $\alpha = 96.7^\circ$).

2.3. Allgemeines über die Meßmethode

Die Intensitätsmessungen wurden im Institut für Kristallografie der FU an einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED der Firma Siemens nach Prof. W. Hoppe) durchgeführt. Das verwendete Gerät ist ein Vierkreisdiffraktometer, bei dem die Reflexionsstellung mit Hilfe einer offenen Eulerwiege erreicht wird. Dabei wird der Kristall um die drei Eulerschen Winkel Θ, Φ und χ gedreht, der Detektor dreht sich um die Θ -Achse. Die Steuerungs- und Meßbefehle werden mit einem Lochstreifen, der mit Hilfe eines Programms auf einer externen Rechenanlage hergestellt wurde, eingegeben. Zum Messen eines Reflexes erhält das Diffraktometer vom Eingabelochstreifen die Fahrbefehle für die vier Kreise - die Fahrstrecke des Detektors ist 2Θ - und steuert das berechnete Maximum an. Hier wird die Intensität zunächst überschlägig gemessen und entsprechend dieser vorläufigen Intensität eine geringere als die vorgegebene maximale Meßzeit oder, wenn bei

minimaler Meßzeit die Impulsrate so hoch ist, daß die Totzeit des Zählrohres eine Rolle spielt, eines von mehreren Schwächungsfiltren verschiedener Stärke ermittelt. Nach der Einstellung von Meßzeit und Filter erfolgt die eigentliche Messung in fünf Teilschritten. Zunächst dreht sich der Kristall während der Zeit t_1 in Schritten von 0.01° vom berechneten Maximum Θ_0 bis an die Stelle $\Theta_0 - \Delta\Theta_1$, wobei er für jeden Zentigradschritt die ermittelte Meßzeit benötigt, und man bestimmt die Impulsrate i_1 . Anschließend wird an der Stelle $\Theta_0 - \Delta\Theta_1$ der Untergrund vermessen (t_2, i_2). Im dritten Schritt wird der ganze Reflex bis zum Ende der oberen Flankenstrecke an der Stelle $\Theta_0 + \Delta\Theta_2$ abgetastet (t_3, i_3), wo im folgenden Schritt wieder der Untergrund bestimmt wird (t_4, i_4). Schließlich wird wieder die Ausgangsposition angesteuert (t_5, i_5). Die Impulsrate des gesamten Reflexes wird also in der Zeit $t = t_1 + t_3 + t_5 = 2t_3$ zweimal gemessen ($i_1 + i_5$ und i_3), die Zeiten für die Untergrundmessungen t_2 und t_4 werden gleich t_3 gesetzt. Die relative Intensität des Reflexes beträgt

$$I_{\text{rel.}} = i_1 + i_3 + i_5 - i_2 - i_4. \quad (1)$$

Nach der Ausgabe der fünf Zählraten auf den Ausgabelochstreifen liest das Diffraktometer die Eingabedaten für den nächsten Reflex.

Um zu kontrollieren, ob am Kristall bei der Skalierung zu berücksichtigende Veränderungen (Zersetzung oder Dejustierung) stattgefunden haben, wurden in gleichen Abständen die Intensitäten zweier Bezugsreflexe gemessen. Zur Überprüfung der Justierung wurden dabei auch eine horizontale und eine vertikale Halbblende vorgeschaltet. Da bei dem verwendeten AED der Kristall nicht absolut positioniert ist, d.h. da das Diffraktometer weder die aktuellen Stellungen der vier Kreise noch die zur Messung des nächsten Reflexes nötigen Stellungen „kennt“ und der Eingabelochstreifen nur die Fahrstrecken zum nächsten Reflex enthält, würden durch eine falsche Einstellung auch alle folgenden Messungen unbrauchbar. Deshalb wurde in bestimmten Abständen auch die Nullpunktstellung überprüft.

Der für die Intensitätsmessungen benutzte Kristall wurde mit Kollodium so auf einen Glasfaden geklebt, daß die c-Achse mit dem Glasfaden eine Gerade bildete. Es wurde MoK α -Strahlung mit einem Zr-Filter verwendet. Als Detektor

diente ein Szintillationszählrohr mit Diskriminator. Der Kristall wurde zunächst optisch mit Hilfe des Justiermikroskops, dann unter Benutzung der beiden Halbblenden auf dem Diffraktometer justiert. Anschließend wurden auf allen drei Achsen die Lagen hochindizierter Reflexe durch differentielle Abtastung genau ermittelt. Die daraus berechneten Zellparameter stimmten sehr gut mit den vorher aus Pulveraufnahmen bestimmten und verfeinerten Werten überein. Nun wurden für verschiedene Reflexe die Flankenstrecken bestimmt. $\Delta\Theta_1$ und $\Delta\Theta_2$ sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\Delta\Theta_1 = 0.030 + 0.14 \tan \Theta \quad \text{und} \quad \Delta\Theta_2 = 0.25 + 0.29 \tan \Theta. \quad (2)$$

Diese Daten dienen als Eingabe für das Programm AED8²⁰⁾, mit dem auf einer externen Rechenanlage vom Typ Siemens 2002 der Eingabelochstreifen erstellt wurde. Nach jeweils zehn Reflexen wurde der erste Bezugsreflex (200) vermessen und die Nullpunktstellung kontrolliert, nach je 25 Reflexen wurden beide Referenzreflexe (200 und 020) angesteuert und die Justierung mit Hilfe der Halbblenden überprüft. Aus apparativen Gründen konnten nur Reflexe vermessen werden, für die $\sin \Theta$ größer war als 0.08, dadurch wurden vier Reflexe nicht erfaßt. Als obere Grenze wurde $\sin \Theta = 0.45$ gewählt, da auch auf Filmaufnahmen nur in diesem Bereich Reflexe zu beobachten waren. Die maximale Meßzeit wurde auf 1.2 Sekunden pro Meßschritt begrenzt.

Der Eingabelochstreifen wurde so hergestellt, daß die Reflexe in Schichten parallel zu [001] vermessen wurden. Von den ca. 1800 erfaßten Reflexen waren 602 voneinander unabhängig. Die Intensitäten der kristallografisch gleichwertigen Reflexe stimmten sehr gut überein. Die Ausgabelochstreifen wurden mit dem Programm ALS2²¹⁾ weiterverarbeitet. Dabei wurden zunächst die relativen Reflexintensitäten gemäß Gleichung (1) berechnet und mit Hilfe der Referenzreflexe skaliert. Die Skalierungsfaktoren zeigten Abweichungen von maximal 1%. Der Fehler σ_I der relativen Intensität I setzt sich zusammen aus dem statistischen Fehler der Zählrate und einem als der Intensität proportional angenommenen Zusatzglied, das systematische und apparative Fehler berücksichtigt, und wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\sigma_I = \sqrt{i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + k^2(i_1 + i_3 + i_5 - i_2 - i_4)} \quad (3)$$

Der Proportionalitätsfaktor k wurde gleich dem empirischen Faktor 0.03 gesetzt ²²⁾. Für 71 der 602 kristallografisch unabhängigen Reflexe ergaben sich Intensitäten, die negativ oder kleiner als ihre Fehler σ_i waren. Diese Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft, und ihnen wurden als Intensitäten die Beträge der Fehler σ_i zugeordnet. Für jeden Reflex wurden die Indizes h, k, l , die korrigierte relative Intensität I und der Fehler σ_i im Eingabeformat des Systems X-Ray 63 auf Lochkarten ausgegeben.

Um die folgenden Arbeiten zu erleichtern, wurde nun eine trigonale Aufstellung der Elementarzelle gewählt. Sämtliche folgenden Angaben beziehen sich auf diese trigonale Aufstellung.

2.4. Strukturbestimmung

Die Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse werden als bekannt vorausgesetzt und hier nicht näher erläutert. Für die nötigen Rechnungen wurden Programme der Systeme X-Ray 63 und X-Ray 67 ^{23,23a)} benutzt. Die Rechnungen wurden an der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt, an der IBM 360 des Lehrstuhls für Informatik der TU Berlin und an der CDC 6600 des Rechenzentrums der FU Berlin durchgeführt. Die Atomformfaktorkurven für J^0 , Ge^{4+} , K^+ und O^- wurden den International Tables ¹⁹⁾ entnommen. Zur Korrektur der anomalen Dispersion des Jods und des Germaniums wurden die Werte von C.H.Dauben und D.H.Templeton ²⁴⁾ verwendet. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der geringen Kristalldimensionen verzichtet werden. Da keine Extinktionseffekte festzustellen waren, wurde auch keine Extinktionskorrektur durchgeführt.

Aus den gemessenen Reflexintensitäten wurden mit dem Programm DATRDN die relativen Strukturfaktoren berechnet. Das Programm DATFIX diente der Skalierung, um die von der willkürlich gewählten Meßzeit abhängigen Intensitätswerte den absoluten Werten ungefähr anzupassen, der Ermittlung eines allgemeinen isotropen Temperaturfaktors und der Berechnung der normierten Strukturfaktoren E . Die Temperatur- und Skalierungsfaktoren werden hierbei so variiert, daß die Mittelwerte für E^2 gleich eins und für $(E^2 - 1)$ ein Minimum erreichen. Diese Mittelwerte haben für zentrosymmetrische und nicht zentrosymmetrische Strukturen ver-

schiedene Werte. Mit Hilfe dieses statistischen Tests konnte mit einiger Sicherheit eine Zentrosymmetrie angenommen werden. Einen Vergleich der theoretischen mit den gefundenen Werten zeigt Tabelle 1:

	E	$(E^2 - 1)$	E^2
zentrosymmetrische Struktur	0.798	0.968	1.000
nicht zentrosymmetrische Struktur	0.886	0.736	1.000
gefundene Werte	0.798	0.985	1.000

Tabelle 1 Statistischer Test zur Bestimmung der Zentrosymmetrie

Zur Ermittlung der Schweratomlageparameter wurde nun eine dreidimensionale Pattersonsynthese berechnet. Die wichtigsten Pattersonschnitte sind in Abbildung 1 dargestellt. Zunächst bereitete die Zuordnung der Maxima große Schwierigkeiten, da die Peaks sich nur wenig vom Untergrund abhoben.



Abb. 1a Pattersonschnitt in $w = 0,0$

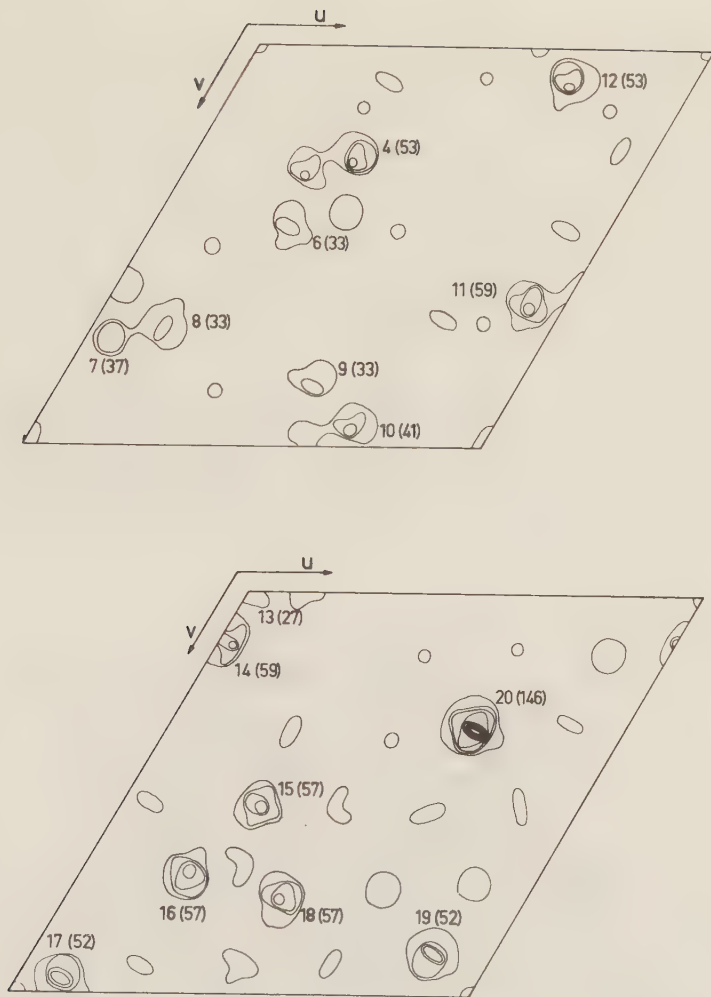


Abb. 1b Pattersonsynthese Schnitte in $w = 0.10$ (oben) und $w = 0.33$ (unten)

Später gelang es nach wiederholter Anwendung des vector shift-Verfahrens^{25,26)}, sämtliche Peaks zuzuordnen. Danach besetzen Germanium das Symmetriezentrum (spezielle dreizählige Lage 0,0,0), Kalium die spezielle sechszählige Lage 0,0,z und Jod die allgemeine 18-zählige Punktlage x,y,z. Die Koordinate z des Kaliums, die Lageparameter des Jodatoms und die isotropen Temperaturfaktoren wurden jetzt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Trotz des bei kleinen $\sin \Theta / \lambda$ -Werten merklichen Beitrags der Sauerstoffatome wurde hierfür der komplette Datensatz benutzt. Der Zuverlässigkeitsindex $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_c|$, der für das Ausgangsmodell 33,3% betrug, sank dabei auf 13,7%.

Mit den verfeinerten Koordinaten und Temperaturfaktoren der Schweratome wurden nun Strukturfaktoren berechnet, die als Eingabe für eine Differenzfouriersynthese dienten. Dieser Differenzfouriersynthese konnten die Lagen aller drei Sauerstoffatome der asymmetrischen Einheit entnommen werden (s. Abb.2).



Abb. 2a Differenzfouriersynthese Schnitt in $z = 0.1$

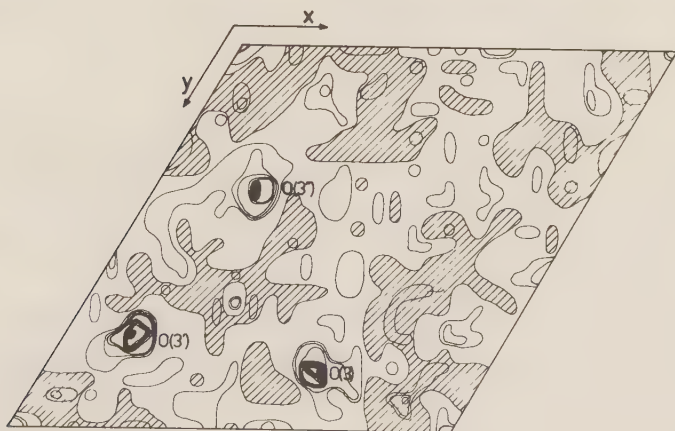
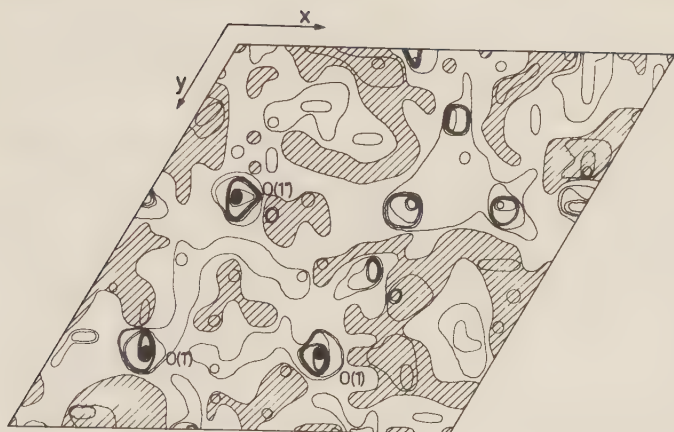


Abb. 2b Differenzfouriersynthese Schnitte in $z = 0.2$ (oben) und $z = 0.97$

Der Abstand benachbarter Linien beträgt $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die Bereiche scheinbar negativer Elektronendichte sind schraffiert.

Der R-Wert dieses Modells lag bei 10.7% und verbesserte sich nach einer kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Ortsparameter, der isotropen Temperaturfaktoren und der Skalierungsfaktoren auf 6.5%. Die in der Differenzfouriersynthese in der Nähe der Schweratome auftretenden deutlichen Maxima und Minima zeigten, daß diese Atome stark anisotrope Schwingungen ausführen. Deshalb wurden die Temperaturfaktoren für Jod, Kalium und Germanium anisotrop verfeinert. Da Germanium und Kalium sich in speziellen Lagen befinden, müssen für diese Atome aus Symmetriegründen $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und $B_{13} = B_{23} = 0$ sein ²⁷⁾. Eine erneute Rechnung ergab einen Zuverlässigkeitsindex von $R = 4.0\%$. Ein Versuch, auch die Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome anisotrop zu verfeinern, senkte zwar den R-Wert geringfügig auf 3.8%, ergab aber unsinnig hohe Standardabweichungen für die Temperaturfaktoren und wurde deshalb verworfen. An dieser Stelle der Strukturaufklärung wurde eine Gewichtung der Reflexe vorgenommen. Das Gewicht W eines Reflexes wurde gleich $1/\sigma_F^2$ gewählt, wobei σ_F der Fehler des beobachteten Strukturfaktors F_o ist:

$$\sigma_F = k \cdot F_o \cdot \sigma_I / 2 \cdot I \quad (4)$$

Dabei ist k der Absolutierungsfaktor. Die Verfeinerung unter Minimalisierung von $\sum W \cdot (|F_o| - |F_c|)^2$ ergab keine wesentlichen Veränderungen. Der konventionelle R-Wert blieb konstant, der gewichtete Zuverlässigkeitsfaktor $R_w = [\sum W \cdot (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum W \cdot F_o^2]^{1/2}$ verringerte sich von 5.2% auf 4.2%, und die Standardabweichungen der Atomabstände wurden kleiner.

Weitere Versuche, das entwickelte Strukturmodell den gemessenen Strukturfaktoren besser anzupassen, wie die Berücksichtigung der anomalen Dispersion, ergaben keine Verbesserungen. Die bei diesem Stand der Verfeinerung berechnete endgültige Differenzfouriersynthese zeigt zwar noch einige Maxima und Minima, doch haben auch die stärksten Peaks nur eine Höhe von $1.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Die Rest-Differenzfouriersynthese ist neben dem R-Wert ein wesentliches Kriterium für die Übereinstimmung von Strukturmodell und tatsächlicher Struktur. Lage, Form und Höhe der hier auftretenden Maxima und Minima ermöglichen häufig Rückschlüsse auf ungenaue Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren, Atom-

formfaktorkurven und Skalierungsfaktoren oder unzureichende Absorptions- und Extinktionskorrekturen^{28,29)}. Die in Abbildung 3 dargestellten Schnitte der Rest-Differenzfouriersynthese zeigen die üblichen Untergrundschwankungen, die mit dem Strukturmodell in keinen sinnvollen Zusammenhang gebracht werden können.

Eine Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Strukturfaktoren ist Tabelle 12 zu entnehmen. Den berechneten Werten liegen die in Tabelle 2 aufgeführten Ortsparameter und isotropen Temperaturfaktoren für die Sauerstoffatome und die anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome (Tabelle 3) zugrunde. Die äquivalenten Punktlagen der Raumgruppe $R\bar{3}$ sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

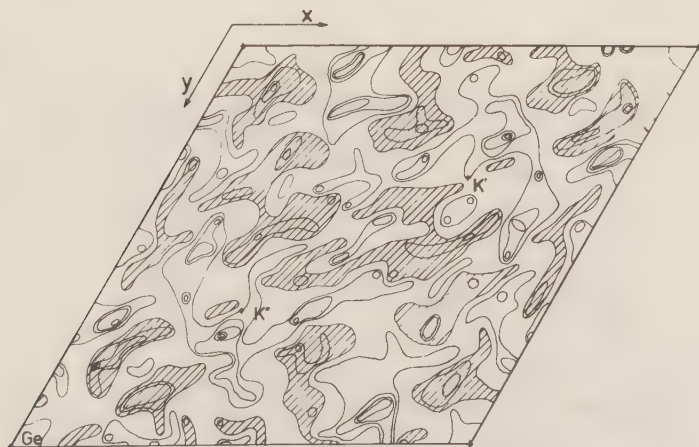


Abb. 3a Rest-Differenzfouriersynthese Schnitt in $z = 0.0$

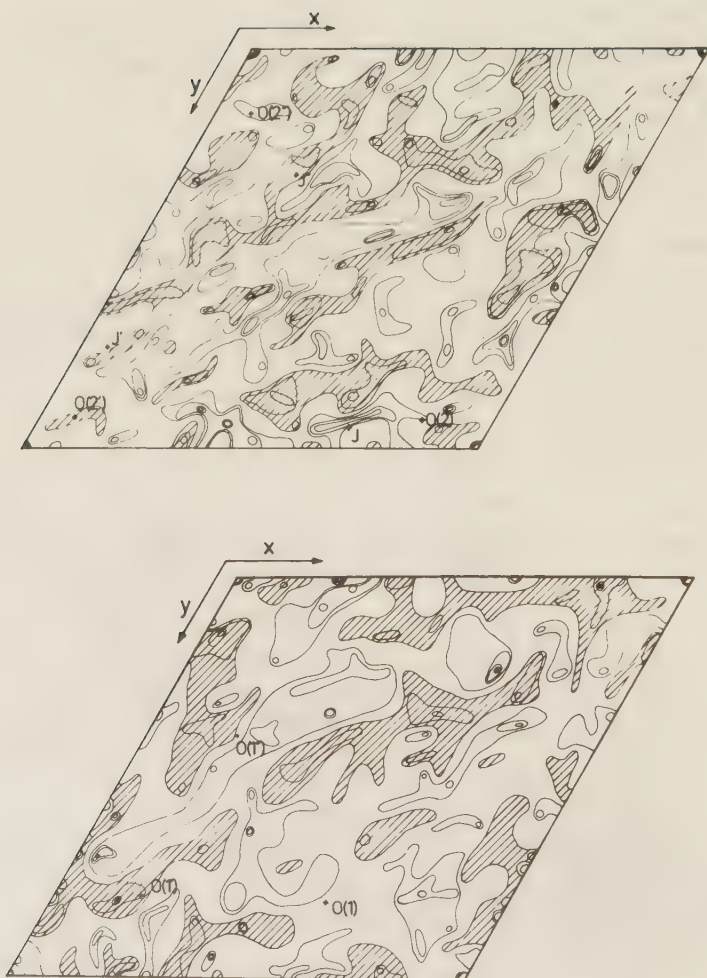


Abb. 3b Rest-Differenzfouriersynthese Schnitte in $z = 0.1$ (oben) und $z = 0.2$

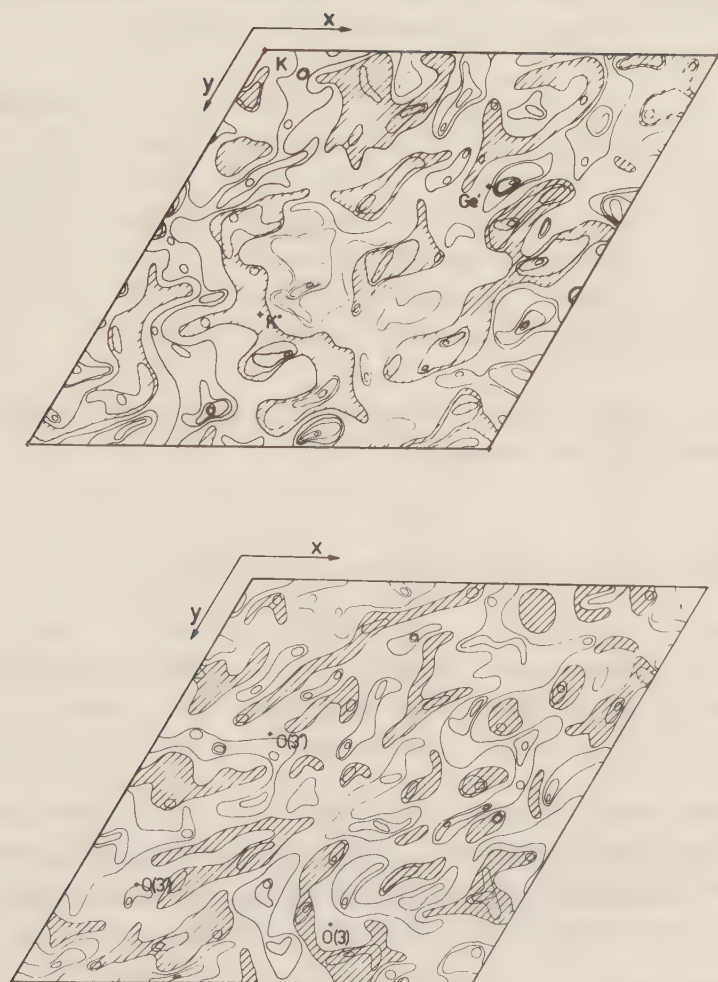


Abb. 3c Rest-Differenzfouriersynthese Schnitte in $z = 0.33$ (oben) und $z = 0.97$
 Die Differenz zwischen den Elektronendichtelinien beträgt $0.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$.
 Die Bereiche scheinbar negativer Elektronendichte sind schraffiert.

Tabelle 2 Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren und mögliche Punktlagen von $K_2[Ge(JO_3)_6]$

Atom	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	Punktlage
J	0.68806(07)	0.94321(07)	0.10677(07)	0.79(02)	1 - 18
Ge	0.0	0.0	0.0	0.54(05)	1, 4, 7
K	0.0	0.0	0.32786(45)	1.55(09)	1, 4, 7, 10, 13, 16
O 1	0.60376(87)	0.80838(86)	0.21452(78)	1.31(17)	1 - 18
O 2	0.84363(81)	0.92292(83)	0.10169(72)	1.01(15)	1 - 18
O 3	0.61514(80)	0.85255(82)	0.97070(66)	0.89(15)	1 - 18

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Tabelle 3 Anisotrope Temperaturfaktoren der Schweratome

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
J	0.636(23)	0.583(23)	1.028(23)	0.280(20)	0.096(19)	0.044(19)
Ge	0.336(57)	0.336(57)	0.848(98)	0.168(28)	0.0	0.0
K	1.23 (11)	1.23 (11)	1.99 (19)	0.615(54)	0.0	0.0

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte. Da Kalium und Germanium auf speziellen Lagen sitzen, müssen aus Symmetriegründen $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und $B_{13} = B_{23} = 0$ sein. Der Temperaturfaktor T mit den Größen $B_{ij}(\text{\AA}^2)$ lautet:

$$T = \exp \left[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*) \right]$$

Tabelle 4 Zusammenstellung der äquivalenten Punktlagen der Raumgruppe $R\bar{3}$

Nr.

1	x	y	z
2	- y	x - y	z
3	y - x	- x	z
4	x + 1/3	y + 2/3	z + 2/3
5	- y + 1/3	x - y + 2/3	z + 2/3
6	y - x + 1/3	- x + 2/3	z + 2/3
7	x + 2/3	y + 1/3	z + 1/3
8	- y + 2/3	x - y + 1/3	z + 1/3
9	y - x + 2/3	- x + 1/3	z + 1/3
10	- x	- y	- z
11	y	y - x	- z
12	x - y	x	- z
13	- x + 2/3	- y + 1/3	- z + 1/3
14	y + 2/3	y - x + 1/3	- z + 1/3
15	x - y + 2/3	x + 1/3	- z + 1/3
16	- x + 1/3	- y + 2/3	- z + 2/3
17	y + 1/3	y - x + 2/3	- z + 2/3
18	x - y + 1/3	x + 2/3	- z + 2/3

Die Nummern geben die Symmetriebeziehungen in der Ortsparameter- und der Atomabstandstabelle an, mit der das betreffende Atom aus der Lage x, y, z erzeugt werden kann.

3. Strukturmodell

3.1. Beschreibung des Modells

Das zentrale Germaniumatom ist, wie die Abbildungen 4 und 5 zeigen, leicht verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen aus sechs verschiedenen Jodatgruppen umgeben. Die O-O-Abstände betragen $2,619 \text{ \AA}$ und $2,757 \text{ \AA}$. Der Germanium-Sauerstoffabstand von $1,901 \text{ \AA}$ stimmt gut überein mit den Ge-O-Abständen in anderen Strukturen, in denen das Ge-Atom ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist ^{30 - 33} (vgl. Tab. 5 und 7). Die Struktur des $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{JO}_3)_6]$ und damit die Strukturen der isomorphen Alkalihexajodatometallate(IV) unterscheiden sich in der Koordination des vierwertigen Zentralatoms also prinzipiell

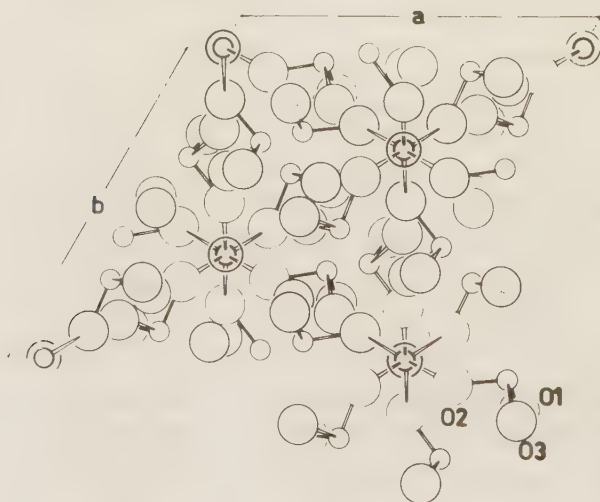


Abb. 4 Eine Projektion der Struktur parallel zu $[001]$. Geordnet nach wachsender Größe bedeuten die Kreise Jod, Germanium (doppelte Strichführung), Kalium (doppelte Strichführung) und Sauerstoff.

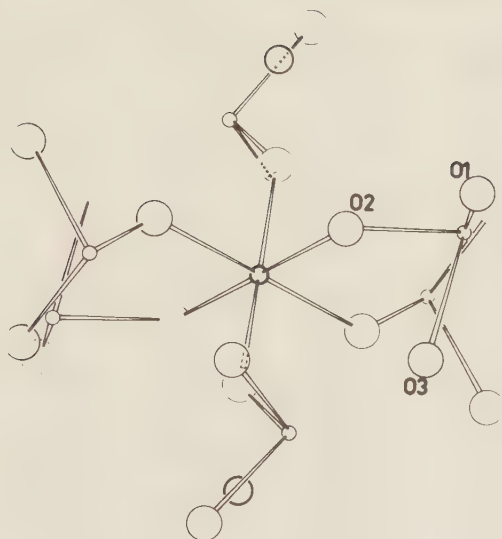


Abb. 5 Perspektivische Darstellung der Anordnung der sechs Jodatgruppen um das Germaniumatom. Nach wachsender Größe geordnet bedeuten die Kreise Jod, Germanium (doppelte Strichführung), Kalium (doppelte Strichführung) und Sauerstoff.

von denen des $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$, des $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁴⁾ und des $\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$, bei denen das Zentralatom von jeweils acht Sauerstoffatomen aus acht verschiedenen Jodatgruppen in Form eines verzernten Archimedischen Antiprismas umgeben ist und je zwei Sauerstoffatome einer Jodatgruppe an je ein $\text{M}(\text{IV})$ gebunden sind.

Jedes Jodatatom besitzt außer den drei zur Jodatgruppe gehörenden Sauerstoffatomen noch drei andere Sauerstoffnachbarn in Abständen von 2,495 Å bis 2,973 Å und erreicht ähnlich wie im $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ eine stark verzernt oktaedrische Koordination.

Tabelle 5 Atomabstände

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)	Fehler (Å)	Punktlage *(Atom 2)
Ge	O 2	1.901	0.008	1, 2, 3, 10, 11, 12
Ge	J	3.433	0.001	1, 2, 3, 10, 11, 12
Ge	K	3.717	0.005	1, 10
J	O 1	1.796	0.008	1
J	O 2	1.861	0.010	1
J	O 3	1.801	0.007	1
J	O 1	2.495	0.010	18
J	O 3	2.731	0.007	5
J	O 3	2.983	0.008	11
K	O 1	2.967	0.009	4, 5, 6
K	O 2	2.977	0.009	10, 11, 12
K	O 3	2.785	0.008	13, 14, 15
K'	O 1	3.609	0.010	4, 5, 6
K	K	3.902	0.007	10
O 2	O 2	2.619	0.015	2, 3
O 2	O 2	2.757	0.014	11, 12

*Vgl. Tabelle 4. K' befindet sich in der Punktlage 10.

Tabelle 6 Winkel innerhalb einer Jodatgruppe

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel (°)	Fehler (°)
O 1	O 2	O 3	63.0	0.3
O 2	O 1	O 3	59.5	0.3
O 1	O 3	O 2	57.5	0.3
O 1	J	O 2	92.8	0.4
O 1	J	O 3	102.2	0.3
O 2	J	O 3	95.3	0.4

Tabelle 7

Atomabstände in bekannten Verbindungen

Substanz	Atom 1	Atom 2	Abstand ($\text{\AA}$)	Literatur
$\text{Ce}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	J	O	1.82	34)
$\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$	J 1	O 1	1.78	12)
	J 1	O 2	1.84	
	J 1	O 3	1.83	
	J	O 1	1.814	
$\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$	J	O 2	1.836	13)
	J	O 3	1.846	
	J	O 1	1.814	
$\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J 3	O 7	1.842	36)
	J 3	O 8	1.816	
	J 3	O 9	1.795	
HJO_3	J	O 1	1.81	35)
	J	O 2	1.89	
	J	O 3	1.80	
$\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$	Ge	O(-P)	1.851	31)
	Ge	O(-Ge)	1.901	
$\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	Ge	O	1.863	32)
$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	Ge	O	1.886	30)
$\text{K}_3\text{MnO}_4\text{CrO}_4$	K	K	4.26	37)
	K	O	2.93	
K_2 Dampf	K	K	3.923	38)
KCl	K	K	4.45	39)
K_{Metall}	K	K	4.54	40)
$\text{K}_2[\text{Ge}(\text{JO}_3)_6]$	J	O 1	1.796	17)
	J	O 2	1.861	
	J	O 3	1.801	
	Ge	O 2	1.901	
	K	O 2	2.977	
	K	O 3	2.785	
	K	K	3.902	

Eine Besonderheit der Struktur ist die Koordinationssphäre des Kaliums. Je zwei Kaliumatome werden von insgesamt 18 Sauerstoffatomen schlauchartig umgeben (siehe Abbildung 6).

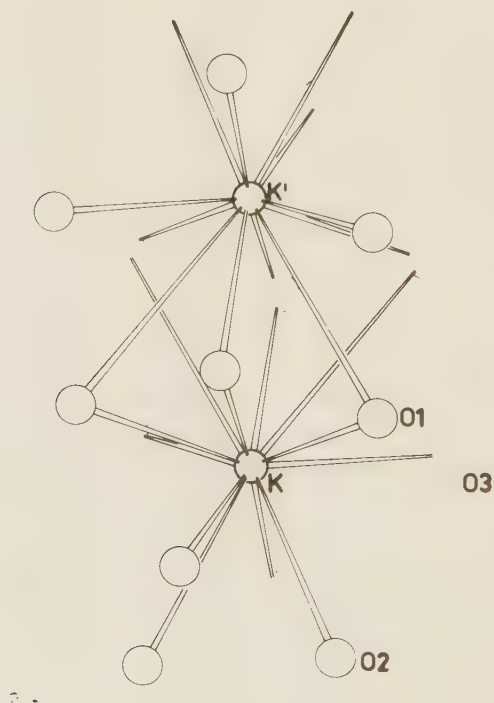


Abb. 6

Perspektivische Darstellung der Sauerstoffhülle der beiden Kaliumatome. Die Kaliumatome sind durch doppelte Strichführung gekennzeichnet.

3.2. Strukturdiskussion

Wie schon aus der Unlöslichkeit der Alkalihexajodatometallate(IV) geschlossen werden konnte, liegen in den kristallisierten Verbindungen keine diskreten Komplexionen mehr vor. Es handelt sich viel mehr um eine relativ lockere Packung von Sauerstoffatomen, in deren Lücken sich die Zentralatome und Alkaliionen befinden. Die geringe Packungsdichte von etwa 51 % gegenüber 74% in einer dichtesten Sauerstoffpackung ist typisch für Jodatstrukturen. Die Bindungsabstände innerhalb der Jodatgruppe entsprechen den in Jodsäure gefundenen Abständen ³⁵⁾ (siehe Tabelle 7). Die Entfernung des an Germanium gebundenen Sauerstoffatoms O 2 vom Jodatatom ist mit 1,861 Å signifikant größer als die beiden anderen J-O-Abstände von 1,796 Å und 1,801 Å, während in den M(IV)-jodaten ein kürzerer und zwei längere J-O-Abstände auftreten. Der auf IR-spektroskopische Untersuchungen an $M_2^I[Zr(JO_3)_6]$ gestützte Strukturvorschlag von J.Deabriges, der eine Achterkoordination des Zentralatoms wie in den Jodaten des Ce(IV) und des Zr(IV) vorsah, läßt sich also mit dem Ergebnis dieser Strukturaufklärung nicht in Einklang bringen.

Während die Jodatgruppen im $Ce(JO_3)_4 \cdot H_2O$ eine trigonale Symmetrie zeigen und im triklin kristallisierenden $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ ³⁶⁾ noch eine der drei in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Jodatgruppen nur geringfügig von der trigonalen Symmetrie abweicht (vgl. Tab. 7 und 8), ist die Abweichung bei der hier untersuchten Struktur beträchtlich und äußert sich am deutlichsten in den Bindungswinkeln O-J-O (siehe auch Tabelle 6).

Die Kaliumatome besitzen neun benachbarte Sauerstoffatome, davon je drei in Entfernungen von 2,785 Å, 2,967 Å und 2,977 Å. Diese Abstände liegen in der selben Größenordnung wie die im $K_3MnO_4CrO_4$ für das zehnfach koordinierte Kalium gefundenen K-O-Abstände von 2,93 Å ³⁷⁾. Eigenartig ist, daß die Kaliumatome nicht so weit voneinander entfernt sind, wie es die Jodatgruppen-
teilstruktur sterisch zuließe. Der Abstand ist mit 3,902 Å noch geringer als im K_2 -Dampf ³⁸⁾, während in anderen Kaliumverbindungen und auch im metallischen Kalium K-K-Abstände von etwa 4,5 Å auftreten ^{37, 39, 40)} (vgl. Tab.7).

Tabelle 8

Bindungswinkel innerhalb der Jodatgruppen

Substanz	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel (°)	Literatur
$\text{Ce}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	O	J	O	97.1	34)
$\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$	O 1	J	O 2	96.5	12)
	O 1	J	O 3	104.8	
	O 2	J	O 3	90.6	
$\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$	O 1	J	O 2	99.0	13)
	O 1	J	O 3	92.8	
	O 2	J	O 3	92.5	
$\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	O 7	J 3	O 8	97.7	36)
	O 7	J 3	O 9	98.8	
	O 8	J 3	O 9	99.1	
HJO_3	O 1	J	O 2	95.7	35)
	O 1	J	O 3	98.2	
	O 2	J	O 3	101.4	
$\text{K}_2[\text{Ge}(\text{JO}_3)_6]$	O 1	J	O 2	92.8	17)
	O 1	J	O 3	102.2	
	O 2	J	O 3	95.3	

Der Abstand K-O 2 ist mit 2.977 Å wesentlich größer als der Abstand des Kaliums von dem zwischen beiden Kaliumatomen liegenden O 3, der nur 2.785 Å beträgt. Offensichtlich werden die zwischen den beiden Kaliumatomen wirksamen Coulombschen Abstoßungskräfte überkompensiert durch die Anziehungskräfte, die von dem zwischen den Kationen liegenden Ring aus sechs Sauerstoffatomen ausgeübt werden.

Die thermischen Schwingungsellipsoide der Schweratome werden durch Tabelle 9 beschrieben. Diese Tabelle gibt die Lagen der Hauptachsen und damit die Richtungen der größten bzw. kleinsten Schwingungsamplituden der Schweratome an. Wie schon aus den B-Werten zu entnehmen war, ver-

laufen bei allen Atomen die Hauptachsen mit den größten Eigenwerten parallel oder fast parallel zur c -Achse

Tabelle 9 Thermische Schwingungsellipsoide der Schweratome
in $K_2 [Ge(JO_3)_6]$

	Ge	K	J
r_1	0.0653	0.1246	0.0852
r_2	0.0653	0.1249	0.0911
r_3	0.1036	0.1589	0.1154
r_1, e_1	0	30	75
r_1, e_2	90	60	163
r_1, e_3	90	90	82
r_2, e_1	180	120	160
r_2, e_2	90	30	106
r_2, e_3	90	90	101
r_3, e_1	90	90	78
r_3, e_2	90	90	95
r_3, e_3	180	180	167

Die ersten drei Zeilen enthalten die Eigenwerte r_i der Ellipsoidhauptachsen (r = Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat der thermischen Schwingung in Å-Einheiten). Die Zeilen vier bis zwölf enthalten die Winkel zwischen den Hauptachsen r_i und den Achsen e_i eines Orthogonalsystems, dessen Orientierung zu den Achsen der Elementarzelle durch folgende Vektorbeziehungen gegeben ist: $\vec{e}_1 \parallel a$, $\vec{e}_2 \parallel a \times c$ und $\vec{e}_3 \parallel c$.⁴¹⁾

3.3. Diskussion der M(IV)-O-Bindung

Die bisherige Betrachtungsweise mit Ge^{4+} -Ionen entspricht sicher nicht den tatsächlich vorliegenden Bindungsverhältnissen. Die IR-Untersuchungen von W.E.Dasent, T.C.Waddington und J.Deabriges zeigten schon, daß in dieser Verbindungsklasse echte Metall(IV)-Sauerstoffbindungen vorliegen. Die Wellenzahl der M(IV)-O-Valenzschwingung liegt zwischen 420 cm^{-1} für $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ und 480 cm^{-1} für $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{JO}_3)_6]$. J.Deabriges bestimmte aus der Frequenz der $\nu_{\text{M-O}}$ -Schwingung überschlägig die Kraftkonstante und erhielt daraus für die Zr-O-Bindung eine Bindungsordnung kleiner als eins. Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse sind grundsätzlich auch aus dem magnetischen Verhalten von Verbindungen möglich. In der Reihe der isomorphen Hexajodatometallate können nur die Platinate(IV) Hinweise auf die Bindungsart liefern. Während Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV), Ti(IV) und Zr(IV) diamagnetisch sind, und Mn(IV) auf Grund der vorhandenen drei d-Elektronen unabhängig von der Bindungsart ein magnetisches Moment von etwa 3.9 Bohrschen Magnetonen zeigt, verfügt das Pt(IV) über sechs d-Elektronen. Daraus ergibt sich für das Pt^{4+} -Ion wie für das vierfach gebundene sp^3 -hybridisierte Pt(IV) ein magnetisches Moment von 4.9 Bohrschen Magnetonen und für das oktaedrisch gebundene d^2sp^3 -hybridisierte Pt(IV) ein Moment von 0.0 Magnetonen ⁴²⁾. Magnetochemische Untersuchungen an $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{JO}_3)_6]$ ergaben ein diamagnetisches Verhalten ⁴³⁾, was auf eine kovalente Bindung zwischen Pt(IV) und dem Jodatsauerstoff hinweist. Berücksichtigt man die Elektronegativitätsdifferenzen zwischen M(IV) und Sauerstoff, die bei den Zentralatomen der isomorphen Reihe alle bei etwa 1.7 liegen, so kann man feststellen, daß in den Alkalihexajodatometallaten(IV) stark polarisierte kovalente Bindungen zwischen Zentralatom und Jodatsauerstoff vorliegen. Der Ionenbindungscharakter beträgt ungefähr 50 % ⁴⁴⁾.

4. Isomorphiebeziehungen der Alkalihexajodatometallate(IV)

4.1. Darstellung der Verbindungen

Die Substanzen wurden größtenteils nach den von R.Frydrych ⁶⁻⁸⁾ angegebenen Vorschriften hergestellt. Versuche, die bisher noch nicht in der Literatur beschriebenen Hexajodatoplatinate mit $M^I = NH_4, Rb, Cs$ durch Reaktion von $PtO_2 \cdot aq.$ mit Jodsäure- und Alkalinitratlösung darzustellen, führten stets zu extrem kleinen Kugelkristallen. Bessere Resultate konnten bei Umsetzen von Hexachloroplatin(IV)-säure mit stöchiometrischen Mengen Jodsäure und Alkalinitrat und anschließendem mehrstündigem Kochen des Reaktionsgemisches erzielt werden. Die so erhaltenen Kristalle waren zwar immer noch sehr klein, zeigten aber die gleiche Form wie die der übrigen Hexajodatometallate(IV). Das Kaliumsalz war auf diese Art nicht rein zu erhalten, es fielen meist Gemische von $K_2[Pt(JO_3)_6]$ und $K_2[PtCl_6]$ aus.

4.2. Pulverdiagramme

Von allen Substanzen wurden zunächst zur Identifizierung und Reinheitsprüfung Röntgendiffraktogramme und anschließend zur genauen Bestimmung der Zellparameter Guinieraufnahmen mit $CuK\alpha_1$ -Strahlung und Silicium als Eichsubstanz angefertigt. Die aus den Diffraktogrammen bestimmten vorläufigen Zellparameter dienten als Eingabedaten für ein Programm zur Berechnung der d-Werte ⁴⁵⁾. Reflexe, die mit Hilfe dieser Rechnung eindeutig zu indizieren waren, wurden zu einer Verfeinerung der Zellparameter mit dem Programm PARAM ²³⁾ benutzt. Die Gitterkonstanten und Winkel der Alkalihexajodatometallate(IV) sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10 Zellparameter der isomorphen Alkalihexajodatometallate(IV)

M(IV)	M ^I =		K		NH ₄		Rb		Cs	
	a (Å)	α (°)	a (Å)	α (°)	a (Å)	α (°)	a (Å)	α (°)	a (Å)	α (°)
Ge	7,472(1)	96,68(1)	7,571(1)	97,02(2)	7,581(1)	96,92(2)	7,699(1)	96,97(2)	7,720(1)	97,15(2)
Mn	7,478(1)	96,84(1)	7,571(1)	96,99(1)	7,595(2)	97,02(3)	7,779(3)	97,12(5)	7,788(1)	97,28(2)
Pt	7,514(2)	96,93(2)	7,590(2)	97,11(3)	7,600(5)	97,36(6)	7,821(1)	97,20(2)	7,855(1)	97,25(2)
Ti	7,545(1)	96,88(2)	7,636(1)	97,22(2)	7,664(3)	96,62(4)	7,727(1)	97,30(1)	7,868(1)	97,36(1)
Sn	7,572(1)	96,99(2)	7,662(1)	97,25(2)	7,683(1)	97,19(1)				
Pb	7,615(1)	97,04(2)	7,704(1)	97,30(2)	7,718(1)	97,18(2)				
Zr	7,634(2)	97,07(4)	7,718(1)	97,42(1)						

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

4.3. Isomorphe Mischbarkeit - Austausch von M(IV)

Röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Alkali-hexajodatometallate(IV) im rhomboedrischen System kristallisieren und die gleiche Kristallform aufweisen. Während für die Alkaliionen und $M(IV) = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ti}, \text{Zr}$ und Mn isomorphe Mischbarkeit schon nachgewiesen wurde, konnten die Platinat(IV) bisher nur als isotyp gelten. Um zu prüfen, ob auch hier Isomorphie vorliegt, wurde versucht, durch gemeinsame Fällung von Kaliumhexajodato-platinat und -zirkonat Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{K}_2[(\text{Pt}, \text{Zr})(\text{JO}_3)_6]$ darzustellen. Die Reflexe der Mischkristalle liegen zwischen denen der Einzelkomponenten, während ein mechanisches Gemisch der beiden Verbindungen alle Reflexe der Komponenten zeigt (vgl. Tabelle 20). Die in Abb. 7 dargestellten Diffraktogramme zeigen, daß isomorphe Mischbarkeit vorliegt. Da die Radien der Zentralatome sich stark unterscheiden, ist anzunehmen, daß auch mit den anderen Alkali-hexajodatometallaten(IV) Mischkristallbildung möglich ist. Die dargestellten Mischkristalle enthalten Pt und Zr im Molverhältnis 1:1. Es wurde nicht untersucht, ob Mischungslücken vorliegen. Die Berechnung der Zellparameter ergab, daß die Vegardsche Regel im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt zu sein scheint.

4.4 Zusammenhänge zwischen Ionengröße und Zellparametern

Die Untersuchung der isomorphen Verbindungen hat gezeigt, daß die Gitterkonstanten und Rhomboederwinkel alle in der gleichen Größenordnung liegen. Daraus läßt sich vermuten, daß die Abmessungen der Elementarzelle nur von der Größe der sie aufbauenden Ionenarten abhängen.

Um diese Annahme zu prüfen, wurden die Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Radius des Zentralatoms und des Kations graphisch aufgetragen (Abb. 8). Verwendet wurden dabei für die Zentralatome die von L. Pauling angegebenen Kovalenzradien ^{42,44)} und für die Kationen die von L.H. Ahrens bestimmten Ionenradien ⁴⁶⁾. Der graphischen Darstellung ist zu entnehmen, daß die Gitterkonstanten sowohl von der Größe des Kations als auch vom Radius des

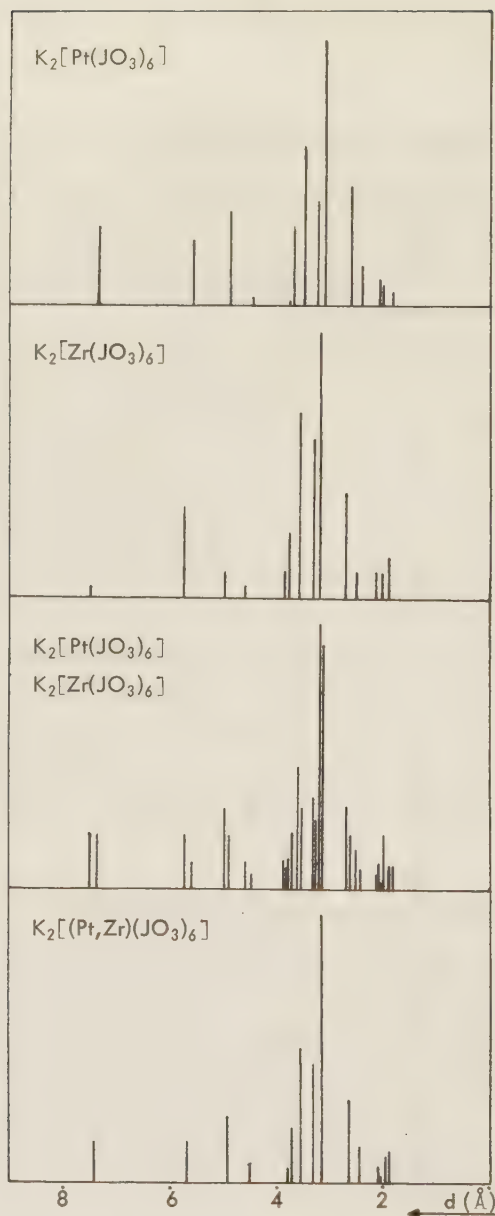


Abb. 7 Isomorpher Ersatz des Zentralatoms (vgl. Tab. 20)

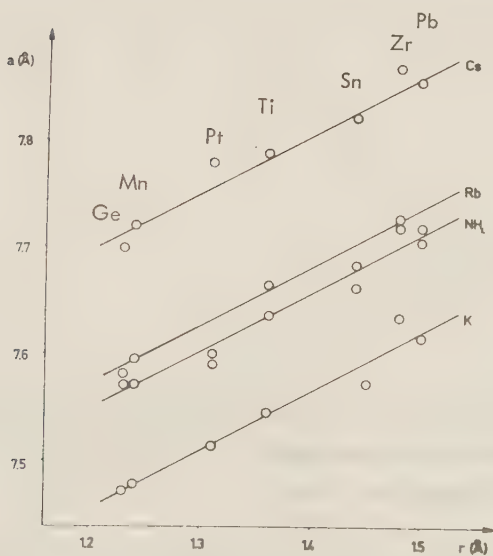
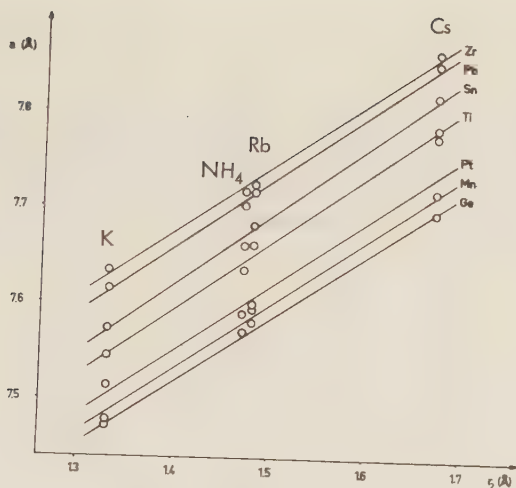


Abb. 8 Gitterkonstanten der Alkalihexajodatometallate(IV) in Abhängigkeit von den Radien der Alkaliionen (oben) und der Zentralatome

Zentralatoms linear abhängig sind. Allerdings erscheint der verwendete Radius des Kaliumions mit dem gefundenen K-O-Abstand unvereinbar. Auch der folgende Versuch, die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Summe aus dem Kovalenzradius des Zentralatoms und dem Durchmesser des Kations graphisch aufzutragen, ergab nicht die erwartete Gerade sondern eine Parallelenschar (Abb. 9). Aus dem kleinsten gefundenen K-O-Abstand (Tab. 5)

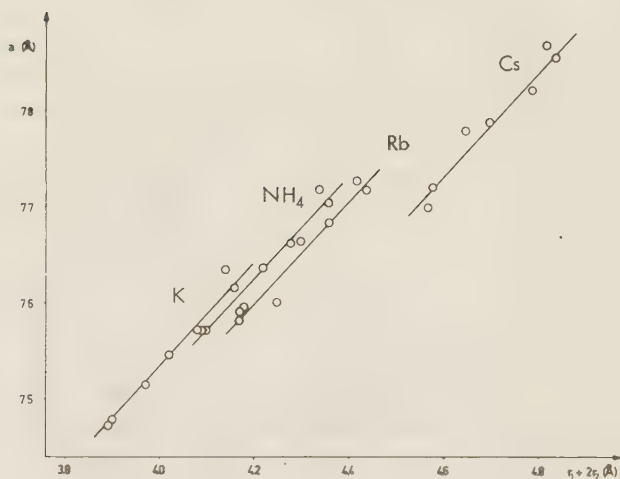


Abb. 9 Gitterkonstanten der Alkalihexajodatometallate(IV) in Abhängigkeit von der Summe aus dem Radius des Zentralatoms (r_1) und dem Durchmesser des Kations

läßt sich der Radius des K^+ -Ions im $K_2[Ge(JO_3)_6]$ zu ca. $1.38 \text{ \AA}$ bestimmen. Nimmt man eine lineare Abhängigkeit der Zellparameter von der Radiensumme an, so erhält man für die Alkaliionen in den Hexajodatometallaten(IV)

folgende Radien:

Tabelle 11 Gegenüberstellung der ermittelten Radien der Alkaliionen mit den in der Literatur beschriebenen Werten

K^+	NH_4^+	Rb^+	Cs^+	Literatur
1.38	1.47	1.48	1.60	
1.33	—	1.47	1.67	46)
1.33	—	1.48	1.69	47)
1.33	1.43	1.49	1.65	48)
1.22	—	1.40	1.61	49)
1.33	—	1.48	1.67	50)

Endgültige Werte für die Ionenradien können erst Strukturuntersuchungen an der isomorphen Reihe erbringen. Derartige Untersuchungen auf der Basis von Pulverdiagrammen sind geplant, übersteigen aber den Rahmen dieser Arbeit.

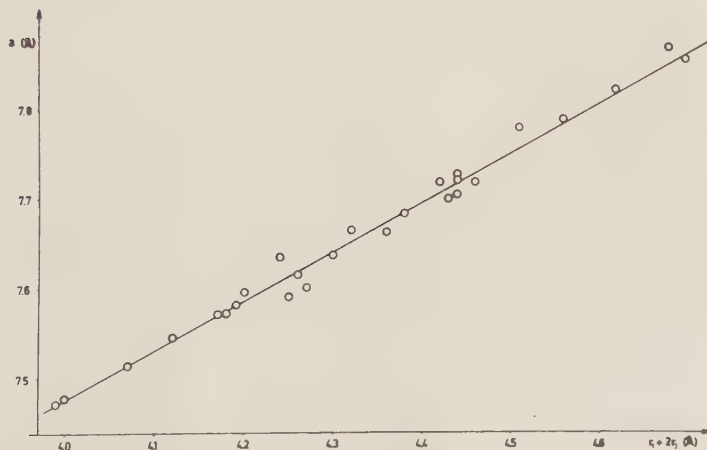


Abb. 10 Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Radiensumme unter Verwendung der ermittelten Alkaliionenradien (vgl. Tab. 11)

5. Zusammenfassung

Kaliumhexajodatogermanat(IV) kristallisiert rhomboedrisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Elementarzelle mit den Parametern $a = 7.472 \text{ \AA}$ und $\alpha = 96.68^\circ$ enthält eine Formeleinheit. Die Kristallstruktur wurde mit Diffraktometerdaten nach der Schweratommethode bestimmt. Das Strukturmodell wurde für die Schweratome mit anisotropen, für Sauerstoff mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem Zuverlässigkeitsindex von 4.0% verfeinert.

In der Struktur treten keine diskreten Komplexionen sondern polymere Anionen $[\text{Ge}(\text{JO}_3)_6]^{2n-}$ auf.

Die Germaniumatome sind leicht verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Der gefundene Ge-O-Abstand liegt in dem für sechsfach koordiniertes Germanium erwarteten Bereich. Die Jodatome betätigen wie in den meisten bekannten Jodatstrukturen die Koordinationszahl sechs, wobei die Oktaeder stark verzerrt sind. Zwei Kaliumatome sind von insgesamt 18 Sauerstoffatomen schlauchartig umgeben. Dabei besitzt jedes Kaliumion neun Sauerstoffnachbarn in Abständen von $2.79 \text{ \AA}$ bis $2.98 \text{ \AA}$ und drei weitere in einer Entfernung von $3.61 \text{ \AA}$. Bemerkenswert ist, daß die beiden Kaliumionen nicht im größtmöglichen Abstand voneinander angeordnet sind.

Die isomorphe Mischbarkeit der Alkalihexajodatoplatinate(IV) mit den übrigen Alkalihexajodatometallaten(IV) konnte nachgewiesen werden. Pulveraufnahmen von allen Vertretern der isomorphen Reihe führten zu dem Schluß, daß die Gitterkonstanten linear abhängen von der Summe aus dem Radius des Zentralatoms und dem Durchmesser des Alkaliions. Unter Annahme der Linearität ergaben sich neue Werte für die Radien der Alkaliionen in den Hexajodatometallaten(IV).

Tabelle 12

Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Als unbeobachtet eingestufte Reflexe sind durch einen Stern hinter dem F_C -Wert gekennzeichnet.

h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C
9	-9	-9	297	-153*	12	-5	2	795	696	5	2	9	951	979
10	-9	-8	1054	1093	10	-4	2	1437	-1387	3	3	9	310	-105
8	-8	-8	417	-435	8	-3	2	713	-668	1	4	9	750	-820
11	-9	-7	319	279	6	-2	2	1757	1692	-1	5	9	521	404
9	-8	-7	2959	2903	4	-1	2	3180	3051	-3	6	9	915	943
7	-7	-7	1415	-1422	13	-5	3	303	-137*	-5	7	9	3374	3337
12	-9	-6	300	97*	11	-4	3	4166	4045	-7	8	9	1675	-1641
10	-8	-6	288	56*	9	-3	3	1527	-1450	8	1	10	1983	-1967
8	-7	-6	361	-179	7	-2	3	1224	-1139	6	2	10	2892	2793
6	-6	-6	3444	3443	5	-1	3	3345	3220	4	3	10	279	-195*
13	-9	-5	1203	1257	1	1	3	6351	7557	2	4	10	1988	1921
11	-8	-5	285	204*	-1	2	3	1984	-1992	0	5	10	281	13*
9	-7	-5	703	554	12	-4	4	2337	2415	-2	6	10	2859	-2816
7	-6	-5	3905	-3862	10	-3	4	276	267*	-4	7	10	2958	2788
5	-5	-5	4616	4637	8	-2	4	1856	1836	-6	8	10	292	102*
12	-8	-4	524	542	6	-1	4	279	-92*	-8	9	10	1198	1223
10	-7	-4	3520	3510	2	1	4	952	722	5	3	11	2091	-1982
8	-6	-4	2702	-2647	0	2	4	2306	2343	3	4	11	1444	1488
6	-5	-4	629	637	-2	3	4	1576	1550	1	5	11	1291	1301
4	-4	-4	2646	-2579	13	-4	5	1373	-1401	-1	6	11	396	285
13	-8	-3	694	-721	11	-3	5	297	372*	-3	7	11	970	-968
11	-7	-3	695	682	9	-2	5	326	109*	-5	8	11	394	-348
9	-6	-3	2543	2462	7	-1	5	1275	1348	2	5	12	486	234
7	-5	-3	1771	1808	3	1	5	4839	-4960	0	6	12	2360	2251
5	-4	-3	1671	1641	1	2	5	2500	2441	-2	7	12	307	-126*
3	-3	-3	1875	-1829	-1	3	5	282	88	4	-9	-11	1907	1879
14	-8	-2	893	885	-3	4	5	1046	995	2	-8	-11	1151	1077
12	-7	-2	2055	-2049	12	-3	6	2621	2700	0	-7	-11	1283	-1178
10	-6	-2	1764	1780	10	-2	6	1983	-1884	-2	-6	-11	754	-722
8	-5	-2	3313	-3235	8	-1	6	772	-711	-4	-5	-11	487	424
6	-4	-2	5005	5013	4	1	6	988	1002	7	-10	-10	305	-172*
4	-3	-2	1623	1593	2	2	6	3379	3269	5	-9	-10	754	-706
2	-2	-2	3856	-4043	0	3	6	1511	-1444	3	-8	-10	452	463
13	-7	-1	392	347	-2	4	6	317	115	1	-7	-10	3157	3087
11	-6	-1	2847	2780	-4	5	6	1913	1865	-1	-6	-10	1592	-1511
9	-5	-1	2887	-2803	11	-2	7	1412	1267	-3	-5	-10	1501	1454
7	-4	-1	579	497	9	-1	7	385	-316	-5	-4	-10	1409	-1419
5	-3	-1	895	-770	5	1	7	1026	1002	-7	-3	-10	297	-14*
3	-2	-1	4027	3914	3	2	7	244	-244*	8	-10	-9	3522	3361
14	-7	0	319	-195*	1	3	7	3881	3879	6	-9	-9	317	-292
12	-6	0	336	215*	-1	4	7	240	119*	4	-8	-9	593	-592
10	-5	0	4872	4750	-3	5	7	2635	-2582	2	-7	-9	1592	1533

h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C
8	-4	0	386	-243	-5	6	7	2900	2829	0	-6	-9	854	-837
6	-3	0	1055	961	10	-1	8	679	790	-2	-5	-9	3926	3846
4	-2	0	1987	1804	6	1	8	2070	1942	-4	-4	-9	360	258
13	-6	1	2894-2896		4	2	8	3994-4001		-6	-3	-9	544	-493
11	-5	1	2046	1985	2	3	8	964	904	-8	-2	-9	306	-214*
9	-4	1	1580-1461		0	4	8	1104	1066	7	-9	-8	316	305
7	-3	1	3934	3827	-2	5	8	258	274*	5	-8	-8	1643	1636
5	-2	1	495	-192	-4	6	8	1202	1239	3	-7	-8	267	55*
3	-1	1	4577-4628		-6	7	8	1927-1862		1	-6	-8	724	-696
14	-6	2	315	362*	7	1	9	2644	2602	-1	-5	-8	1730-1657	
-3	-4	-8	2413	2422	-1	-2	-2	3086	3142	-12	6	3	2233	2256
-5	-3	-8	1807	1805	-7	1	-2	2606	2549	13	-6	4	573	412
-7	-2	-8	1332-1275		-9	2	-2	378	-78	11	-5	4	1432-1434	
10-10	-7		1593-1544		-11	3	-2	1389	1387	9	-4	4	1080	1088
6	-8	-7	278	-347*	-13	4	-2	302	-108*	7	-3	4	3672-3632	
4	-7	-7	266	-214*	14	-9	-1	1821	1906	1	0	4	1364-1360	
2	-6	-7	4382	4448	12	-8	-1	3392-3422		-7	4	4	2659	2601
0	-5	-7	4110-4159		10	-7	-1	1350	1300	-9	5	4	366	-189
-2	-4	-7	957	840	8	-6	-1	3358	3295	-11	6	4	2612-2633	
-4	-3	-7	672	-609	6	-5	-1	1447-1357		-13	7	4	1935	2006
-6	-2	-7	271	366*	4	-4	-1	1726	1651	12	-5	5	1268	1256
11-10	-6		418	-418	-6	1	-1	1506-1388		10	-4	5	786	862
9	-9	-6	3588	3574	-8	2	-1	402	258	8	-3	5	1048	-967
5	-7	-6	1605-1528		-10	3	-1	525	-440	2	0	5	2448	2500
3	-6	-6	2710	2815	-12	4	-1	576	658	0	1	5	2073-2012	
1	-5	-6	987	896	-14	5	-1	2478	2492	-8	5	5	1781	1738
-1	-4	-6	3045	3098	13	-8	0	304	395*	-10	6	5	623	-663
-3	-3	-6	349	-264	11	-7	0	271	-117*	-12	7	5	1191	1214
-5	-2	-6	608	-277	9	-6	0	600	-529	11	-4	6	295	-132*
-11	1	-6	295	90*	7	-5	0	2383	2307	9	-3	6	4805	4924
12-10	-5		1356-1353		5	-4	0	854	864	3	0	6	276	147
10	-9	-5	729	695	3	-3	0	4820	4671	1	1	6	1008	-958
8	-8	-5	2108	2100	-5	1	0	856	-823	-1	2	6	6312	6312
4	-6	-5	2768-2818		-7	2	0	5324	5410	-9	6	6	1066	992
2	-5	-5	1243	1174	-9	3	0	944	-910	-11	7	6	1672	1675
0	-4	-5	1986-1988		-11	4	0	1145-1210		12	-4	7	1580-1693	
-2	-3	-5	3172	3202	-13	5	0	1960	2008	10	-3	7	1179	1220
-4	-2	-5	2036	2026	14	-8	1	2257	2270	4	0	7	1016	1004
-10	1	-5	1610-1586		12	-7	1	489	618	2	1	7	1162-1059	
-12	2	-5	2090	2114	10	-6	1	880	807	0	2	7	2464-2455	
13-10	-4		1898	1928	8	-5	1	1898	1776	-2	3	7	3123	3107
11	-9	-4	2777-2796		6	-4	1	5251-5121		-10	7	7	2875-2813	
9	-8	-4	925	933	4	-3	1	6041	6088	-12	8	7	3020	3177
7	-7	-4	2092	2019	-4	1	1	4754-4637		11	-3	8	687	-686
3	-5	-4	4890	5148	-6	2	1	2632	2534	5	0	8	2050	2086
1	-4	-4	4362-4612		-8	3	1	2594	2517	3	1	8	3381	3345
-1	-3	-4	1041	1010	-10	4	1	820	744	1	2	8	3198-3094	
-3	-2	-4	1617	1568	-12	5	1	764	-808	-1	3	8	1802	1782

h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C
-9	1	-4	1200	-1216	-14	6	1	304	120*	-3	4	8	3280	-3229
-11	2	-4	946	-806	13	-7	2	1858	-1858	-11	8	8	370	70
-13	3	-4	658	587	11	-6	2	1285	1213	6	0	9	272	-94*
12	-9	-3	299	-258*	9	-5	2	3242	3225	4	1	9	1242	1270
10	-8	-3	1881	1777	7	-4	2	948	-876	2	2	9	1008	956
8	-7	-3	422	-389	5	-3	2	484	-538	0	3	9	3104	3004
6	-6	-3	793	-704	-5	2	2	4973	-4872	-2	4	9	258	174*
2	-4	-3	4220	4334	-7	3	2	1079	1060	-4	5	9	795	-766
0	-3	-3	2070	2004	-9	4	2	1118	1122	7	0	10	409	439
-2	-2	-3	687	-708	-11	5	2	272	287*	5	1	10	651	-611
-8	1	-3	5504	5659	-13	6	2	2640	2710	3	2	10	275	-137*
-10	2	-3	603	-664	12	-6	3	697	-676	1	3	10	1760	-1720
-12	3	-3	663	-768	10	-5	3	922	-893	-1	4	10	3698	3640
13	-9	-2	309	219	8	-4	3	4572	4535	-3	5	10	275	-17*
11	-8	-2	297	275	6	-3	3	555	-493	-5	6	10	836	-772
9	-7	-2	1806	1729	0	0	3	1886	-1993	8	0	11	733	-721
7	-6	-2	909	927	-6	3	3	3070	3009	6	1	11	1241	1142
5	-5	-2	6124	-6299	-8	4	3	1736	-1717	4	2	11	1934	2012
1	-3	-2	788	-809	-10	5	3	861	-840	2	3	11	2879	-2828
0	4	11	1132	1037	1	-5	-3	443	335	-9	4	5	1019	979
-2	5	11	283	-342*	-1	-4	-3	2121	2076	-11	5	5	1509	-1482
-4	6	11	1490	1383	-11	1	-3	2814	2923	-13	6	5	1189	1275
-6	7	11	1203	1277	12	-10	-2	551	563	12	-6	6	2033	2119
5	2	12	1078	1067	10	-9	-2	1324	-1334	10	-5	6	1453	-1482
3	3	12	1562	1550	8	-8	-2	259	-124*	0	0	6	3255	-3265
1	4	12	402	316	0	-4	-2	1557	1561	-10	5	6	1198	-1178
-1	5	12	299	201*	-10	1	-2	1218	1257	-12	6	6	371	-434
-3	6	12	551	-439	-12	2	-2	2406	-2421	11	-5	7	320	-334
-5	7	12	306	81*	13	-10	-1	310	298*	1	0	7	1447	1464
2	4	13	985	-962	11	-9	-1	3237	3271	-11	6	7	447	379
0	5	13	2559	2917	9	-8	-1	3269	-3243	2	0	8	1945	1901
-2	6	13	311	-291*	7	-7	-1	1197	1142	0	1	8	236	-55*
4	-10	-10	665	580	-9	1	-1	1702	1722	3	0	9	2815	2784
2	-9	-10	522	-556	-11	2	-1	728	423	1	1	9	2205	-2057
0	-8	-10	894	-836	-13	3	-1	1972	-1956	-1	2	9	245	-68*
-2	-7	-10	642	669	12	-9	0	2187	2191	4	0	10	1685	1619
-4	-6	-10	518	493	10	-8	0	272	-72*	2	1	10	1776	1702
7	-11	-9	1403	-1258	8	-7	0	4224	4207	0	2	10	274	-155
5	-10	-9	3142	3064	6	-6	0	836	-833	-2	3	10	1946	-1942
3	-9	-9	287	-260*	-8	1	0	1477	-1462	5	0	11	3328	-3455
1	-8	-9	2513	2469	-10	2	0	4598	4723	3	1	11	1546	1582
-1	-7	-9	282	-247*	-12	3	0	847	-875	1	2	11	1157	1146
-3	-6	-9	1757	-1718	13	-9	1	994	-1085	-1	3	11	597	-535
-5	-5	-9	3329	3284	11	-8	1	274	86*	-3	4	11	1356	1372
-7	-4	-9	303	106*	9	-7	1	1700	-1509	6	0	12	646	-812
6	-10	-8	667	610	7	-6	1	3766	3674	4	1	12	854	933
4	-9	-8	2240	-2195	5	-5	1	2004	1874	2	2	12	980	-915
2	-8	-8	1697	1643	-7	1	1	3035	-2988	0	3	12	1031	982
0	-7	-8	1382	1332	-9	2	1	901	752	-2	4	12	1711	1756

h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C
-2	-6	-8	273	73*	-11	3	1	1004	-996	-4	5	12	1135	1004
-4	-5	-8	1377	-1322	-13	4	1	1766	1817	3	2	13	793	1030
-6	-4	-8	281	6*	10	-7	2	3898	-3882	1	3	13	388	123
5	-9	-7	1266	1273	12	-8	2	2766	2773	-1	4	13	1934	-1866
3	-8	-7	2231	-2297	8	-6	2	686	697	-3	5	13	2655	2955
1	-7	-7	475	445	6	-5	2	745	751	4	-11	-9	445	-457
-1	-6	-7	2204	2287	-6	1	2	3586	3489	2	-10	-9	549	356
-3	-5	-7	463	-463	-8	2	2	962	-999	0	-9	-9	1139	-1062
-5	-4	-7	2620	2578	-10	3	2	835	893	-2	-8	-9	3456	3376
4	-8	-6	792	-714	-12	4	2	2264	-2303	-4	-7	-9	450	-371
2	-7	-6	1045	1009	13	-8	3	2576	2646	5	-11	-8	1798	1720
0	-6	-6	410	260	11	-7	3	1816	1844	3	-10	-8	1849	1761
-2	-5	-6	1628	-1602	9	-6	3	541	495	1	-9	-8	2647	-2587
-4	-4	-6	3348	3425	7	-5	3	235	160*	-1	-8	-8	1422	1472
11	-11	-5	862	783	-7	2	3	388	-486	-3	-7	-8	551	-483
3	-7	-5	2191	2274	-9	3	3	5785	5921	-5	-6	-8	1622	1570
1	-6	-5	1135	1191	-11	4	3	1048	-1050	4	-10	-7	1090	1102
-1	-5	-5	483	451	-13	5	3	573	585	2	-9	-7	1820	1748
-3	-4	-5	3279	-3331	12	-7	4	1874	1890	0	-8	-7	288	100*
12	-11	-4	349	315	10	-6	4	603	-622	-2	-7	-7	316	94
10	-10	-4	2782	2803	8	-5	4	2520	2453	-4	-6	-7	888	-902
2	-6	-4	921	911	-8	3	4	332	-388	9	-12	-6	2795	2700
0	-5	-4	5898	5900	-10	4	4	1596	1596	3	-9	-6	2013	1944
-2	-4	-4	2476	-2508	-12	5	4	1253	1278	1	-8	-6	707	-770
-12	1	-4	433	-266	13	-7	5	1469	1729	-1	-7	-6	4774	4813
11	-10	-3	1209	1164	11	-6	5	2661	-2794	-3	-6	-6	614	-645
9	-9	-3	844	-785	9	-5	5	732	720	8	-11	-5	466	372
2	-8	-5	3304	-3329	11	-8	4	323	188	-2	-8	-6	1248	-1247
0	-7	-5	1187	1079	9	-7	4	267	77*	1	-9	-5	1478	1569
-2	-6	-5	1436	1434	-9	2	4	507	426	-1	-8	-5	1094	-1146
1	-7	-4	3093	-3144	-11	3	4	291	-234*	0	-8	-4	2299	2444
-1	-6	-4	254	145*	-13	4	4	905	-904	11	-11	1	2566	-2641
12	-12	-3	311	7*	12	-8	5	984	1140	12	-11	2	1409	1558
11	-11	-2	2252	2224	10	-7	5	2748	2832	10	-10	2	2580	-2614
12	-11	-1	1592	-1551	-10	3	5	280	153*	-12	1	2	285	-111*
10	-10	-1	284	289*	-12	4	5	2015	2046	11	-10	3	277	-354*
-12	1	-1	1137	1062	11	-7	6	765	814	9	-9	3	3667	3657
13	-11	0	648	-642	-11	4	6	3648	3547	-11	1	3	284	-270*
11	-10	0	1741	1722	12	-7	7	866	-1039	12	-10	4	855	-978
9	-9	0	960	-942	-12	5	7	984	911	10	-9	4	788	845
-11	1	0	367	-351	0	0	9	6413	6413	-10	1	4	1603	-1675
-13	2	0	1339	1377	1	0	10	1097	1162	-12	2	4	2683	2790
-12	2	1	526	469	2	0	11	1666	-1725	11	-9	5	2979	-2965
12	-10	1	1966	1996	0	1	11	1185	1158	-11	2	5	785	-616
10	-9	1	965	1017	3	0	12	286	-310*	12	-9	6	518	-462
8	-8	1	996	-831	1	1	12	3210	3415	-12	3	6	289	140*
-10	1	1	1640	1622	-1	2	12	1397	-1400	0	0	12	546	-475
13	-10	2	1870	-1899	4	0	13	955	-947	1	0	13	381	-380

h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C	h	k	l	10F _O	10F _C
11	-9	2	1231	1303	2	1	13	300	127*	2	0	14	981	1053
9	-8	2	2986	2889	0	2	13	1837	1837	0	1	14	599	-583
7	-7	2	2024	-1961	-2	3	13	373	202	1	-11	-6	688	689
-9	1	2	356	198	1	2	14	1973	1355	-1	-10	-6	2488	2579
-11	2	2	1670	1729	-1	3	14	353	-568	0	-10	-5	1960	2050
-13	3	2	1701	1651	2	-11	-8	1863	1899	12	-12	3	846	753
12	-9	3	304	228*	0	-10	-8	487	553	11	-11	4	472	486
10	-8	3	273	210*	-2	-9	-8	301	-83*	12	-11	5	705	725
8	-7	3	255	205*	3	-11	-7	360	256	-12	1	5	581	-510
6	-6	3	4517	4336	1	-10	-7	920	-1029	0	-12	0	1443	1251
-8	1	3	2260	-2181	-1	-9	-7	764	787	-7	-4	9	472	-457
-10	2	3	1205	-1162	-3	-8	-7	1284	1247	4	-8	12	1140	-1165
-12	3	3	3216	3155	2	-10	-6	1747	1948	-4	-4	12	2685	2626
13	-9	4	1161	1250	0	-9	-6	334	-399					

Tabelle 13

Pulverdiagramme der Alkalihexajodatogermanate(IV)

$M^I =$			K		NH_4		Rb		Cs	
h	k	l	d (Å)	l/l_o	d (Å)	l/l_o	d (Å)	l/l_o	d (Å)	l/l_o
1	0	0	7.406	10	7.493	30	7.474	5	7.570	4
-1	1	0	5.608	20	5.679	45	5.690	10	-	-
1	1	0	4.897	20	4.932	40	4.940	10	5.026	5
-1	1	1	4.449	5	4.512	7	-	-	-	-
1	1	1	3.775	5	3.806	8	-	-	-	-
2	0	0	3.679	40	3.729	40	3.732	40	3.789	40
-2	1	0	3.479	70	3.535	80	3.537	80	3.593	50
-2	1	1	3.223	35	3.277	35	3.277	50	3.330	50
2	1	0	3.131	100	3.159	100	3.165	100	3.214	100
2	-1	1	3.070	20	3.112	30	3.117	20	3.160	10
-2	2	0	2.790	5	2.835	5	2.837	10	2.883	15
2	1	1	2.717	3	2.737	5	2.748	5	2.785	5
-2	2	1	2.611	50	2.650	70	2.651	50	2.694	30
3	0	0	2.453	10	2.483	10	2.483	8	2.524	10
2	2	0	2.445	10	2.466	7	-	-	-	-
-3	1	0	2.425	10	2.458	15	2.460	6	2.501	3
-3	1	1	2.366	2	2.401	5	-	-	-	-
3	-1	1	2.246	7	2.273	10	2.276	15	2.311	15
3	1	0	-	-	2.259	5	-	-	-	-
-2	2	2	2.225	15	2.254	3	-	-	-	-
2	2	1	2.208	3	2.220	3	-	-	-	-
-3	2	0	2.180	1	2.210	1	-	-	-	-
-3	2	1	2.110	1	2.142	2	-	-	2.179	5
3	-2	1	2.066	15	2.095	15	2.097	15	2.131	15
3	1	1	2.054	2	2.068	5	-	-	-	-
3	2	-1	1.948	10	1.969	10	1.973	10	2.003	10
-4	1	0	1.841	2	1.867	1	1.869	2	1.898	2
-4	1	1	1.830	20	1.857	15	1.859	25	1.889	10

Tabelle 14

Pulverdiagramme der Alkalihexajodatostannate(IV)

$M^I =$			K		NH_4		Rb		Cs	
h	k	l	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0
1	0	0	7.443	10	7.538	20	7.538	5	7.622	2
-1	1	0	5.694	25	5.775	40	5.775	5	5.824	1
1	1	0	4.948	20	4.979	30	4.993	20	5.063	10
-1	1	1	4.523	5	4.579	10	4.581	4	4.607	1
1	1	1	3.811	10	3.826	15	3.837	5	-	-
2	0	0	3.731	30	3.765	25	3.775	35	3.837	20
-2	1	0	3.531	70	3.580	70	3.587	65	3.657	50
-2	1	1	3.275	50	3.323	45	3.327	65	3.391	60
2	1	0	3.159	100	3.185	100	3.195	100	3.258	100
2	-1	1	3.113	20	3.149	25	3.155	20	3.206	20
-2	2	0	-	-	-	-	2.881	5	2.934	10
2	1	1	-	-	-	-	2.764	5	-	-
-2	2	1	2.650	45	2.687	50	2.691	50	2.744	30
3	0	0	2.481	7	2.507	7	2.513	5	2.559	7
2	2	0	-	-	-	-	2.495	10	-	-
-3	1	0	2.458	15	2.489	15	-	-	-	-
-3	1	1	-	-	2.433	2	2.438	10	-	-
3	-1	1	2.273	20	2.298	15	2.304	20	2.345	20
-2	2	2	-	-	2.283	3	2.288	1	-	-
-3	2	0	-	-	2.240	1	2.246	5	2.286	3
-3	2	1	-	-	2.174	1	2.178	1	2.218	2
3	-2	1	2.095	10	2.123	10	2.128	10	2.166	8
3	1	1	-	-	2.082	5	2.090	5	2.128	3
3	2	-1	1.969	1	1.989	10	1.995	10	2.033	8
-3	2	2	-	-	1.962	5	1.996	3	-	-
-4	1	0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-2	2	1.867	10	1.890	10	1.895	15	-	-
-4	1	1	1.857	15	1.882	20	1.886	20	-	-
-3	3	1	1.832	10	1.858	15	1.862	15	1.893	10
3	2	1	1.803	20	-	-	1.822	30	1.855	25
-4	2	0	1.766	15	1.788	20	1.792	15	1.825	10
-4	2	1	-	-	-	-	1.771	10	-	-
4	1	0	-	-	1.765	6	-	-	1.802	5
-3	3	2	-	-	1.708	5	1.711	8	-	-
-4	3	1	1.573	10	1.595	10	1.598	15	1.627	15

Tabelle 16

Pulverdiagramme der Alkalihexajodatotitanate(IV)

$M^I =$			K		NH_4		Rb		Cs	
h	k	l	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0
1	0	0	7.456	5	7.525	10	7.500	3	-	-
-1	1	0	5.658	50	5.764	50	5.716	10	5.893	3
1	1	0	4.935	20	4.973	20	4.979	15	5.069	5
-1	1	1	4.498	5	4.567	3	4.565	2	-	-
1	1	1	3.800	10	3.821	10	3.832	10	-	-
2	0	0	3.711	50	3.756	35	3.759	50	3.823	40
-2	1	0	3.515	80	3.570	70	3.567	40	3.636	70
-2	1	1	3.255	60	3.312	50	3.309	30	3.374	60
2	1	0	3.151	100	3.174	100	3.185	100	3.231	100
2	-1	1	3.099	20	-	-	3.170	15	3.197	15
-2	2	0	-	-	-	-	2.868	2	2.920	8
2	1	1	-	-	-	-	-	-	2.800	8
-2	2	1	2.637	80	2.677	50	2.676	25	2.729	40
3	0	0	2.471	10	2.500	10	-	-	2.545	5
2	2	0	-	-	-	-	2.503	5	2.527	3
-3	1	0	2.447	15	2.480	15	2.483	5	-	-
-3	1	1	-	-	2.426	2	2.424	2	-	-
3	-1	1	2.265	20	2.290	15	-	-	2.335	20
-3	2	0	-	-	2.233	4	2.231	10	2.276	6
-3	2	1	-	-	2.165	3	2.165	4	2.208	3
3	-2	1	2.086	20	2.116	15	-	-	2.157	15
3	1	1	-	-	2.080	4	-	-	-	-
3	2	-1	1.963	15	1.983	10	-	-	2.022	10
3	2	0	-	-	-	-	1.978	15	-	-
-3	2	2	-	-	1.956	3	1.954	2	-	-
-4	1	0	1.860	10	-	-	1.888	20	-	-
3	-2	2								
-4	1	1	1.849	30	1.875	20	-	-	1.912	20
-3	3	1	1.824	20	1.851	15	1.849	5	1.888	15
3	2	1	1.801	20	1.809	10	-	-	1.843	20
4	-1	1	-	-	-	-	-	-	1.816	10
-4	2	0	1.757	20	1.782	20	1.785	20	-	-
4	1	0	-	-	-	-	-	-	1.794	10
-4	2	1	-	-	-	-	1.759	10	-	-
4	-2	1	1.687	8	-	-	-	-	-	-
-3	3	2	1.679	2	-	-	-	-	1.738	5

Tabelle 17

Pulverdiagramme der Alkalihexajodatozirkonate(IV)

$M^I =$			K		NH_4		Rb		Cs	
h	k	l	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0	d (Å)	l/l_0
1	0	0	7.525	3	7.577	15	7.622	1	-	-
-1	1	0	5.750	35	5.816	30	5.824	5	-	-
1	1	0	4.987	10	5.007	30	5.029	15	5.110	6
-1	1	1	4.581	5	4.619	15	4.628	2	-	-
1	1	1	3.831	10	3.842	20	3.860	15	-	-
2	0	0	3.760	25	3.789	25	3.802	35	3.865	25
-2	1	0	3.566	10	3.611	70	3.616	35	3.681	50
-2	1	1	3.307	60	3.352	45	3.354	30	3.415	60
2	1	0	3.183	100	3.203	100	3.214	100	3.267	100
2	-1	1	3.137	15	3.171	20	3.176	15	3.234	15
-2	2	0	-	-	-	-	2.902	2	2.954	4
2	1	1	-	-	2.767	5	2.777	10	2.824	6
-2	2	1	2.671	40	2.708	40	2.710	20	2.760	30
3	0	0	-	-	2.523	10	2.528	5	2.573	5
-3	1	0	2.479	10	2.508	15	2.510	1	2.556	3
2	2	0	-	-	2.497	4	2.505	7	-	-
-3	1	1	-	-	2.453	2	-	-	-	-
3	-1	1	2.289	15	2.313	20	2.317	15	2.360	25
-2	2	2	-	-	2.302	3	2.304	2	-	-
3	1	0	-	-	2.293	7	2.301	4	-	-
-3	2	0	-	-	-	-	2.261	10	2.304	1
2	2	1	2.236	3	2.244	2	2.253	3	2.291	2
-3	2	1	-	-	2.192	5	-	-	2.233	1
3	-2	1	2.112	10	2.139	10	2.142	7	2.180	7
3	1	1	2.084	3	2.092	10	2.100	5	2.136	2
3	2	-1	1.984	10	2.001	15	2.006	10	2.041	10
-3	2	2	-	-	1.978	3	1.980	2	-	-
3	2	0	-	-	1.967	5	1.975	2	-	-
-3	3	0	-	-	1.930	3	1.934	2	1.970	3
-4	1	0	1.883	15	1.903	10	1.905	15	1.941	20
3	-2	2								
-4	1	1	1.872	15	1.896	20	1.899	15	1.933	20
-3	3	1	1.848	10	1.873	15	1.874	10	1.909	10
3	2	1	1.814	30	1.822	40	1.828	50	1.859	25
-4	2	0	1.782	5	1.803	2	1.805	10	-	-
4	-1	1	-	-	1.798	20	-	-	-	-
-4	2	1	-	-	1.782	1	1.784	2	1.819	1
4	1	0	-	-	1.775	10	1.779	10	1.810	6
4	-2	1	-	-	1.726	1	1.730	1	1.760	2
-3	3	2	-	-	1.722	1	1.723	2	1.754	5

Tabelle 18

Pulverdiagramme der Alkalihexajodatomanganate(IV)

$M^I =$			K		NH ₄		Rb		Cs	
h	k	l	d (Å)	l/l ₀	d (Å)	l/l ₀	d (Å)	l/l ₀	d (Å)	l/l ₀
1	0	0	7.387	10	7.437	20	7.512	5	7.596	2
-1	1	0	5.625	30	5.690	50	5.745	10	-	-
1	1	0	4.905	20	4.951	35	4.965	15	5.043	10
-1	1	1	4.467	4	4.525	5	-	-	-	-
1	1	1	3.779	8	3.813	12	-	-	-	-
2	0	0	3.687	50	3.729	40	3.737	50	3.791	50
-2	1	0	3.489	70	3.537	70	3.549	70	3.607	60
-2	1	1	3.234	35	3.278	30	3.272	50	3.342	40
2	1	0	3.127	100	3.162	100	3.162	100	3.215	100
2	-1	1	3.076	15	3.114	25	3.117	20	3.171	15
-2	2	0	2.797	5	2.835	3	2.834	10	2.894	15
2	1	1	2.716	5	-	-	2.740	10	2.785	8
-2	2	1	2.614	50	2.649	55	2.659	60	2.704	45
3	0	0	2.452	10	2.481	10	2.487	10	2.527	10
2	2	0	2.441	10	-	-	-	-	-	-
-3	1	0	2.427	3	2.458	15	2.467	10	2.507	5
3	-1	1	2.246	15	2.273	10	2.279	15	2.316	15
2	2	1	2.201	3	-	-	2.222	8	2.258	6
-3	2	1	-	-	-	-	-	-	2.188	5
3	-2	1	2.069	15	2.096	15	2.102	20	2.138	15
3	1	1	2.049	5	2.069	7	-	-	-	-
3	2	-1	1.947	10	1.970	8	1.973	15	2.006	10
3	2	0	-	-	-	-	-	-	1.978	3
-3	2	2	-	-	1.936	4	-	-	-	-
-3	3	0	-	-	1.890	1	-	-	-	-
-4	1	0	1.843	10	1.867	8	-	-	1.904	10
3	-2	2								
-4	1	1	1.832	20	1.857	20	1.865	25	1.895	20
-3	3	1	1.807	15	1.832	10	1.839	15	1.870	10
3	2	1	1.785	15	1.803	20	1.803	25	1.833	15
4	-1	1	1.747	15	-	-	-	-	1.801	10
-4	2	0	1.742	3	1.765	8	1.771	15	-	-
4	1	0	1.730	10	1.749	15	1.752	15	1.781	10
4	-2	1	-	-	1.693	5	-	-	1.726	8
-4	3	1	-	-	1.573	10	1.579	8	1.605	15
4	-2	2	-	-	1.556	3	-	-	-	-
4	-3	1	-	-	-	-	-	-	1.585	2
-5	1	1	-	-	1.502	5	-	-	1.533	10
-3	3	3								
5	0	0	-	-	1.489	3	1.492	2	1.516	8

Tabelle 19

Pulverdiagramme der Alkalihexajodatoplatinate(IV)

$M^I =$			K		NH ₄		Rb		Cs	
h	k	l	d (Å)	l/l ₀	d (Å)	l/l ₀	d (Å)	l/l ₀	d (Å)	l/l ₀
1	0	0	7.400	30	7.493	70	-	-	-	-
-1	1	0	5.622	25	5.694	12	5.749	100	5.862	80
1	1	0	4.918	35	4.923	55	4.970	40	-	-
-1	1	1	4.482	3	4.530	50	4.525	8	-	-
1	1	1	3.767	2	-	-	-	-	-	-
2	0	0	3.697	30	3.734	12	-	-	-	-
-2	1	0	3.504	60	3.541	65	3.509	65	3.630	100
-2	1	1	3.248	40	3.286	40	3.316	100	3.313	15
2	1	0	3.129	100	3.162	100	3.159	8	3.239	20
2	-1	1	3.090	20	-	-	-	-	-	-
-2	2	0	2.808	5	-	-	2.865	35	2.957	25
2	1	1	-	-	-	-	2.732	40	2.788	8
-2	2	1	2.628	45	2.651	55	-	-	2.740	15
3	0	0	2.463	2	-	-	-	-	2.560	60
2	2	0	2.453	5	-	-	-	-	-	-
-3	1	0	2.439	15	2.466	25	2.481	60	-	-
3	-1	1	2.255	15	2.278	12	2.276	25	2.349	15
-2	2	2	-	-	2.261	16	2.268	3	-	-
2	2	1	-	-	-	-	2.219	8	-	-
3	-2	1	2.079	10	2.102	5	-	-	-	-
3	1	1	2.056	3	2.069	8	2.059	3	2.089	40
3	2	-1	1.955	8	1.971	5	-	-	-	-
-3	2	2	1.922	2	-	-	-	-	-	-
2	2	2	-	-	-	-	-	-	1.970	25
-3	3	0	-	-	-	-	1.909	25	-	-
-4	1	0	1.853	5	-	-	1.873	3	-	-
3	-2	2								
4	1	1	1.843	1	-	-	-	-	-	-
-3	3	1	1.816	8	1.836	8	-	-	1.873	3
3	2	1	1.791	15	1.802	15	-	-	-	-
4	-1	1	-	-	1.771	25	-	-	-	-
-4	2	0	1.753	15	-	-	-	-	-	-
4	1	0	1.737	2	-	-	1.754	40	-	-
4	2	-1	-	-	1.606	10	-	-	-	-
-4	3	1	-	-	1.579	15	-	-	-	-
-4	2	2	-	-	-	-	1.653	8	-	-
5	0	0	-	-	1.491	15	-	-	-	-
-5	1	1	-	-	-	-	1.512	15	-	-
-3	3	3								
-4	3	2	-	-	-	-	1.495	2	-	-

Tabelle 20

Isomorpher Ersatz des Zentralatoms

$K_2[Pt(JO_3)_6]$				$K_2[Zr(JO_3)_6]$	$K_2[Pt(JO_3)_6]$	$K_2[Zr(JO_3)_6]$	$K_2[Pt,Zr(JO_3)_6]$
rein				rein	mechanisches Gemisch		Mischkristalle
h	k	l	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
1	0	0	7.400	7.525	7.400	7.525	7.430
-1	1	0	5.622	5.750	5.622	5.750	5.694
1	1	0	4.918	4.987	4.918	4.987	4.924
-1	1	1	4.482	4.581	4.482	4.581	4.525
1	1	1	3.767	3.831	3.767	3.831	3.798
2	0	0	3.697	3.760	3.697	3.760	3.735
-2	1	0	3.504	3.566	3.504	3.566	3.545
-2	1	1	3.248	3.307	3.248	3.307	3.294
2	1	0	3.129	3.183	3.129	3.183	3.162
2	-1	1	3.090	3.137	3.090	3.137	3.124
-2	2	1	2.628	2.671	2.628	2.671	2.665
-3	1	0	2.439	2.479	2.439	2.479	2.470
3	-2	1	2.079	2.124	2.079	2.124	2.111
3	1	1	2.056	2.084	2.056	2.084	2.070
3	2	-1	1.955	1.990	1.955	1.990	1.976
-4	1	0	1.853	1.883	1.853	1.883	1.875

7. Literaturverzeichnis

- 1) A.Berg, C.R.hebd.Seances Acad.Sci., Paris 128, 673 (1899)
- 2) P.Ray, S.N.Ray, J.Ind.Chem.Soc. 3, 110 (1926)
- 3) P.R.Ray, H.Saha, Z.anorg. u. allg. Chem. 208, 100 (1932)
- 4) P.R.Ray, H.Saha, Z.anorg. u. allg. Chem. 217, 376 (1934)
- 5) M.I.Konarev, A.S.Solovkin, J.Gen.Chem. 24, 1901 (1954) (T.p.1863)
- 6) R.Frydrych, Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin (1969)
- 7) R.Frydrych, Chem.Ber. 100, 1340 (1967)
- 8) R.Frydrych, F.Schellhaas, C.Pflugmacher, Z.anorg.u.allg.Chem. im Druck
- 9) J.Deabriges, Bull.Soc.Chim. 3640 (1968)
- 10) T.Beineke, J.Delgaudio, Inorg.Chem. 7, 715 (1968)
- 11) W.E.Dasent, T.C.Waddington, J.Chem.Soc. (London) 2429 (1960)
- 12) D.T.Cromer, A.C.Larson, Acta Cryst. 9, 1015 (1956)
- 13) A.C.Larson, D.T.Cromer, Acta Cryst. 14, 128 (1961)
- 14) J.Deabriges, Bull.Soc.Chim. 4005 (1968)
- 15) C.Rocchiccioli, C.R.Acad.Sci. 250, 1232 (1960)
- 16) R.W.Stoughton, A.J.Fry, J.E.Barney, J.Inorg.Nucl.Chem. 19, 286 (1961)
- 17) F.Schellhaas, H.Hartl, R.Frydrych, Acta Cryst. B28, 2834 (1972)
- 18) W.Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Akademische Verlagsges., Leipzig, 1934
- 19) International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1962
- 20) G.Ruban, AED 8, Programm zur Herstellung eines Eingabelochstreifens (unveröffentlicht)
- 21) G.Ruban, ALS 2, Programm zur Verarbeitung eines Ausgabe-lochstreifens (unveröffentlicht)
- 22) H.Pritzkow, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1971
- 23) X-RAY 63, Program System for X-Ray Crystallography, The Depts. of Chemistry at the University of Washington, Seattle, and the University of Maryland, 1965
- 23a) X-RAY 67, Program Systems for X-Ray Crystallography,

Comp. Science Center University of Maryland, 1967

- 24) C.H.Dauben, D.H.Templeton, *Acta Cryst.* 8, 841 (1955)
- 25) M.Buerger, *Vector Space*, New York, 1959
- 26) E.Hellner, *Z.Kristallogr.* 108, 64 (1957)
- 27) W.A.J.M.Peterse, J.H.Palm, *Acta Cryst.* 20, 147 (1966)
- 28) F.Jellinek, *Acta Cryst.* 11, 677 (1958)
- 29) W.Cochran, *Acta Cryst.* 4, 408 (1951)
- 30) H.Völlenkne, A.Wittmann, *Monatsh.Chem.* 102, 1245 (1971)
- 31) H.Mayer, H.Völlenkne, *Z.Kristallogr.* 136, 387 (1972)
- 32) H.Mayer, H.Völlenkne, *Monatsh.Chem.* (im Druck)
- 33) A.Wittmann, *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/2, Springer-Verlag, Berlin 1970
- 34) J.A.Ibers, *Acta Cryst.* 9, 225 (1956)
- 35) M.T.Rogers, L.Helmholz, *J.Am.Chem.Soc.* 63, 278 (1941)
- 36) S.Zloczyski, Dissertation, Freie Universität Berlin (noch nicht abgeschlossen)
- 37) E.Stanley, *Z.Kristallogr.* 127, 450 (1968)
- 38) G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Infrared Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand Co., New York, 1950
- 39) Swanson, Tatge, *J.C.Fel.Reports*, NBS (1950)
- 40) *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, London 1958
- 41) W.R.Busing, K.O.Martin, H.A.Levy, ORFFE, Fortran Crystallographic Function and Error Program, ORNL-TM-306, Oak Ridge, Tennessee, 1964
- 42) L.Pauling, L.M.Huggins, *Z.Kristallogr.* 87, 205 (1934)
- 43) F.Schellhaas, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1970
- 44) L.Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1962
- 45) S.Zloczyski, Programm zur Berechnung von 2Θ -, $\sin^2\Theta$ - und d-Werten (unveröffentlicht)
- 46) L.H.Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 2, 155 (1952)
- 47) L.Pauling, *J.Am.Chem.Soc.* 49, 765 (1927)

- ⁴⁸⁾ V.M.Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII. Skrift. d. Norsk. Vidensk. Akad. Oslo. Math.-Nat. Kl. I, 1926
- ⁴⁹⁾ K.Stockar, Helv.Chim.Acta 33, 1409 (1950)
- ⁵⁰⁾ W.H.Zachariasen, Z.Kristallogr. 80, 137 (1931)

Lebenslauf

Am 12. Dezember 1944 wurde ich, Fridolin Schellhaas, als Sohn des Friedrich-Wilhelm Schellhaas und seiner Ehefrau Jutta, geborene Wolff, in Berlin geboren. Nach dem Besuch verschiedener Schulen bestand ich am 25. Februar 1963 an der Humboldt-Schule in Berlin Tegel das Abitur und begann anschließend im Sommersemester an der Freien Universität Berlin Chemie zu studieren. Nach Bestehen des Vordiploms im Sommersemester 1966 und der mündlichen Diplomprüfung begann ich im Sommer 1969 am Institut für Anorganische Chemie der FU unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Frydrych eine Diplomarbeit, die ich im Februar 1970 beendete. Danach begann ich am selben Institut die vorliegende Arbeit. Seit April 1970 bin ich am Institut für Anorganische Chemie der FU als wissenschaftlicher Assistent beschäftigt.

